

MONATSHEFTE

FOR

CHEMIE

UND

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXXV. BAND. VII. HEFT.

JULI 1914.

(AUSGEGEBEN AM 28. JULI 1914.)

(MIT 28 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1914.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

	Seite
Meyer H. und Ritter W., Über die Sulfonierung der Pyridinbasen . . .	765
Tropsch H., Über die Leitfähigkeit der Amine und Dicarbonsäuren des Pyridins	775
Meyer H. und Tropsch H., Zur Kenntnis der Polymerie bei Pyridin-carbonsäurechloriden	781
Dietl A., Über die Sorption einiger Säuren und Nichtelektrolyte durch Wolle	787
— Über die Kinetik der Sorption	795
Kremann R. und Kropsch R., Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkte der Phasenlehre. IV. Mitteilung: Das ternäre System: Tristearin—Tripalmitin—Stearinsäure. (Mit 12 Textfiguren) . . .	823
— und Kropsch R., Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkte der Phasenlehre. V. Mitteilung: Das ternäre System: Tristearin—Tripalmitin—Palmitinsäure. (Mit 16 Textfiguren) . . .	841
Kailan A., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LVII. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 8	859

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kremann R. und Rodemund H.,** Über einige doppelte Umsetzungen des als Nebenprodukt des Le Blanc'schen Sodaverfahrens abfallenden Calciumthiosulfates vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes und der Phasenlehre. (Mit 4 Textfiguren.)
- **Meingast R. und Gugl F.,** Über die Energieänderungen binärer Systeme. II. Mitteilung: Die Volumänderungen und Wärmeerscheinungen bei Bildung binärer Gemische. (Mit 8 Textfiguren.)
- und **Meingast R.,** Über die Energieänderungen binärer Systeme. III. Mitteilung: Die Oberflächenspannungen binärer Gemische. (Mit 26 Textfiguren.)
- **Gugl F. und Meingast R.,** Über die Energieänderungen binärer Systeme. IV. Mitteilung: Die innere Reibung binärer Gemische. (Mit 24 Textfiguren.)
- und **Lorber J.,** Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung. VI. Mitteilung: Über die kathodischen funkenden Abscheidungen aus gemischten eisen-sulfat-magnesiumchlorid-glycerinhaltigen Bädern. (Mit 3 Tafeln und 4 Textfiguren.)
- und **Schniderschitz N.,** Über die Polymorphieerscheinungen des Codeins und Narkotins. (Mit 1 Textfigur.)
- Kurtenacker A.,** Kinetik der Bromat-Nitritreaktion. (Mit 1 Textfigur.)

Über die Sulfonierung der Pyridinbasen

von

Hans Meyer und Wolfgang Ritter.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1914.)

Wie der eine von uns schon vor längerer Zeit gefunden hat,¹ kann man Vanadinsalze, die ja auch sonst in manchen Fällen als ausgezeichnete Katalysatoren wirken, mit Vorteil für die Sulfonierung von Pyridin und anderen schwer mit Schwefelsäure reagierenden Substanzen benutzen.

Es hatte sich schon damals herausgestellt, daß man die besten Resultate erhält, wenn man Monohydrat benutzt und als Katalysator Vanadylsulfat wählt. Vanadinäure ist zwar auch verwendbar, aber nicht so wirksam. Sie wird offenbar zunächst reduziert, wie aus der auftretenden blaugrünen Färbung des Reaktionsgemisches zu ersehen ist, und dadurch in das Sulfat übergeführt, was natürlich nur auf Kosten des Pyridins geschehen kann.

Einer Versuchsreihe, die von Dr. Eckert im Jahre 1910 ausgeführt wurde, seien die folgenden Daten entnommen:

20 g Pyridin mit 100 g Schwefelsäuremonohydrat und 0.1 g Vanadylsulfat wurden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten war eine teerartige, dunkle Masse in der Retorte zurückgeblieben.

Wurde die Reaktion eine Stunde lang ausgeführt, so wurden 7.2 g reines pyridinsulfosaures Ammonium erhalten; nach 2 Stunden 11.0, 13.1, 12.8 g in verschiedenen Versuchen,

¹ Chem. Zeit., 34, 269 (1910).

bei denen das Abdestillieren der Schwefelsäure etwas mehr oder weniger weit getrieben worden war.

Längeres Erhitzen schien die Ausbeute nicht zu erhöhen. So wurden nach 4 Stunden 12·1 g, nach 8 Stunden 10·2 g Ammoniumsalz isoliert.

Die Resultate waren gleich gute, wenn der Versuch in größerem Maßstab ausgeführt wurde. Es gelingt somit, die Pyridinsulfosäure in sehr kurzer Zeit in großer Menge darzustellen, was bekanntlich bis jetzt nicht möglich war.

Bedingung für das gute Gelingen der Operation scheint allerdings zu sein, daß reines Pyridin in Anwendung kommt. Denn während mit solchem die Ausbeuten immer gute und stets ungefähr die gleichen waren, sind bei Benutzung ungereinigten Pyridins oftmals sehr schlechte Resultate erhalten worden.

Die ausführlichsten Untersuchungen über die Sulfurierung des Pyridins haben Weidel und Murmann¹ angestellt.

Um die schlechten Ausbeuten, welche von O. Fischer und Renouf² erhalten worden waren, zu verbessern, suchten sie zunächst durch Zusatz von Salzen (Sulfaten) den Siedepunkt des Reaktionsgemisches zu erhöhen. Dadurch konnte aber im allgemeinen kein besonderes Resultat erzielt werden.

Es zeigte sich aber, daß je nach dem Kation des verwendeten Sulfats die Ausbeuten wechselten.

Dadurch wurden Weidel und Murmann dazu geführt, anzunehmen, daß einzelne dieser Sulfate als Katalysatoren der Sulfonierung wirksam seien. Unter diesen schien das Aluminiumsulfat besonders geeignet zu sein.

»Daß das Tonerdesulfat als Schwefelsäureüberträger ähnlich dem Chloraluminium bei den Chlorungen wirkt« — schreiben sie — »und nicht etwa die höhere Temperatur die Ursache ist, zeigt die Tatsache, daß andere Metallsulfate, durch deren Zugabe man ja dieselbe hohe Temperatur erreichen kann, die Bildung der Sulfonsäure in quantitativer Hinsicht nicht beeinflussen.« Als solche unwirksame Sulfate werden die des

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 750 (1895).

² Berl. Ber., 17, 763 (1883).

Magnesiums, der Alkalimetalle und des Ammoniums, des Zinks und Chroms bezeichnet. »Ferrisulfat verhindert geradezu die Bildung der Sulfosäure. Selbstverständlich wurde die Temperatur auch bei Anwendung dieser Sulfate auf zirka 340° erhalten.«

Weidel und Murmann erhielten dementsprechend im besten Falle

ohne Salzzusatz	30%
mit Kaliumsulfat ¹	30 »
» Magnesiumsulfat	34 »
» Aluminiumsulfat	60 »
» Chromsulfat	30 »
» Ferrisulfat	6 »

Ordnet man diese »Katalysatoren« nach absteigender Wirksamkeit, so erhält man die Reihenfolge: Aluminium-, Magnesium-, Chrom- und Alkali-, endlich Eisensulfat.

Diese Resultate von Weidel und Murmann sind natürlich, soweit die experimentelle Seite der Frage in Betracht kommt, vollkommen richtig. Aber die Interpretation, die sie ihren Befunden gegeben haben, schien uns außerordentlich anfechtbar. Zunächst muß es als sehr auffallend erscheinen, daß das Aluminiumsulfat, das sich sonst so vollkommen indifferent erweist, hier so beträchtlich reaktionsbeschleunigend wirken soll. Ein dem Aluminiumchlorid analoges Verhalten zu erwarten, ist man gewiß nicht berechtigt. Es ist auch niemals ein gelungener Versuch gemacht worden, dieses Salz als Kondensationsmittel oder dergleichen zu verwerten.

Andrerseits wäre vorauszusetzen, daß das Eisensulfat sich hier als Katalysator bewähren sollte, da ja Eisensalze jeder Art eine manchmal unerwünscht starke, reaktionsbeschleunigende Wirkung zu zeigen pflegen.

¹ In den Tabelle a. a. O., p. 752, ist zwar einmal die Ausbeute mit 45% angegeben. Dies ist aber offenbar ein Druckfehler, denn p. 750 heißt es über den Zusatz des Kalium- und Natriumsulfats: »Die Ausbeute schwankte zwischen 25 und 30%.« Das sind auch die Zahlen, welche wir beim Nacharbeiten dieses Verfahrens erhalten haben.

Die Fortführung unserer Versuche mit Vanadinsalzen hat denn auch eine Erklärung für die Beobachtungen Weidel's und Murmann's gezeitigt, die diese Verhältnisse in ganz anderem Lichte erscheinen läßt.

Wie schon oben erwähnt, konnten wir mittels geringer Mengen von Vanadylsulfat bereits in sehr kurzer Zeit — 1 bis 2 Stunden — sehr gute Ausbeuten an Pyridinsulfosäure erzielen, während hierzu nach dem üblichen Verfahren sechzigstündiges Kochen vorgeschrieben war.

Wie ferner auch schon angegeben wurde, hatte eine Verlängerung der Erhitzungsdauer bei unseren Versuchen keine Steigerung der Ausbeute zur Folge: ja, während nach vierstündiger Erhitzung noch etwa gerade soviel Sulfosäure isoliert werden konnte wie nach der halben Zeit, war nach 8 Stunden die Ausbeute schon wieder geringer geworden.

Beim Fortführen dieser Versuche zeigte es sich tatsächlich, daß bei noch länger andauerndem Erhitzen eine weitere Abnahme der Ausbeute resultiert: die bereits gebildete Sulfosäure wird also offenbar im weiteren Verlaufe der Operation wieder teilweise zerstört.

Der Beweis für diese Annahme konnte dadurch erbracht werden, daß fertige Sulfosäure mit Schwefelsäure und Vanadylsulfat (oder anderen Katalysatoren) erhitzt wurde: dabei ging ein Teil der Säure vollständig zugrunde, ein Teil wurde in Pyridin zurückverwandelt.

Diese Erkenntnis bringt die richtige Erklärung für die Versuche von Weidel und Murmann mit sich: Die angewandten Katalysatoren beschleunigen nicht, wie diese Forscher annahmen, die Bildung der Sulfosäure, sie beschleunigen vielmehr deren Zersetzung. Von der durch die Einwirkung der Schwefelsäure allein gebildeten Säure wird daher nach der 60stündigen Erhitzung um so weniger übrig sein, je wirksamer der Katalysator ist. Das Eisen wird sonach, wie auch sonst, der stärkste, das auch sonst als indifferent erkannte Aluminiumsulfat das schwächste Agens sein.

Wenn man kurze Zeit erhitzt, dreht sich daher die Reihenfolge der mit den einzelnen Zusätzen erhaltenen Ausbeuten um.

Anschließend an diese Versuche haben wir auch mit Erfolg versucht, α -Pikolin zu sulfonieren. Auch die Pikolinsulfosäure zeigte bei Zusatz verschiedener Sulfate das erwartete Verhalten.

Versuche.

1. Sulfonierung des Pyridins ohne Katalysator.

20 g Pyridinsulfat und 60 g Schwefelsäuremonohydrat wurden in einer Retorte soweit eingedampft, daß die Masse dickflüssig und dunkelbraun erschien. Die abdestillierte Schwefelsäure wurde ersetzt und nochmals abgedampft. Dauer des Versuches 2 Stunden.

Die Ausbeute an reinem krystallisierten und bis zur Gewichtskonstanz getrockneten pyridinsulfosauren Ammonium betrug 9 g.

2. Backversuch.

20 g Pyridinsulfat wurden unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure in einer Retorte im Salpeterbad drei Viertelstunden lang auf 400° erhitzt. Es wurden nur 2 g Ammoniumsalz erhalten.

3. Sulfonierung des Pyridins mit Vanadylsulfat als Katalysator.

Der Versuch wurde ganz ebenso wie Versuch 1 ausgeführt, dabei aber 0.2 g Vanadylsulfat zugesetzt. Ausbeute 12 g, entsprechend 50%. Dieser Versuch wurde mit gleichem Resultat mehrfach wiederholt, auch mit der zehnfachen Substanzmenge. Vanadinsaures Ammonium gab etwas schlechtere Resultate (z. B. 120 g Ammoniumsalz aus 250 g Pyridin).

Die Ausbeuten werden wesentlich schlechtere, wenn man, statt in der Retorte zu arbeiten, einen aufrecht stehenden Kolben benutzt. Die kondensierte, durch das bei der Reaktion entstandene Wasser verdünnte Schwefelsäure fließt in letzterem Falle immer wieder zurück und beeinträchtigt die Sulfonierung.

Andererseits kann man, wenn man länger andauernde Versuche machen will, nicht in der Retorte arbeiten, weil mit der abdestillierenden Schwefelsäure auch immer ein Teil des Pyridins übergeht.

Da aber für die folgenden Versuche nur Verhältniszahlen gesucht wurden, konnte auf die Erzielung besonders hoher Ausbeuten verzichtet werden. Es wurde daher, um den

4. Einfluß der Dauer des Erhitzens auf den Fortgang der Sulfonierung

zu studieren, je 20 g Pyridin mit 40 g Schwefelsäuremonohydrat und 0.2 g Vanadylsulfat im Kjeldahlkolben verschieden lange erhitzt.

Dann wurden analoge Versuche, aber ohne Zusatz des Katalysators, vorgenommen.

a) Versuche mit Katalysator.

Versuchsdauer in Stunden	4	8	20	40	80
Ausbeute an pyridinsulfosaurem Ammonium in Gramm	2.5	4	5.5	5	4

b) Versuche ohne Katalysator.

Versuchsdauer in Stunden	4	8	20	40	80
Ausbeute an pyridinsulfosaurem Ammonium in Gramm	1.5	3	5	5	4

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die gebildete Sulfosäure zum Teil wieder zerstört wird, und daß es zeitlich ein Optimum gibt, über das hinaus die Ausbeuten wieder sinken, weiters, daß das Vanadylsulfat insofern wirkt, als das Optimum schon nach kurzer Zeit erreicht wird, während bei langer Dauer der Versuche die Ausbeuten mit und ohne Vanadylsulfat sich bis zur Übereinstimmung nähern.

Der Nachweis, daß Pyridinsulfosäure durch längeres Sieden mit Schwefelsäure zerstört wird, wurde durch folgenden Versuch erbracht.

5 g Pyridinsulfosaures Ammonium wurden 10 Stunden mit 30 g Monohydrat im Kolben zum Sieden erhitzt. Der Inhalt des Kolbens in Wasser gegossen, die Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd gefällt und entfernt, das Filtrat mit Ammoniumcarbonat versetzt, das ausfallende Bariumcarbonat abfiltriert, im Kolben eingedampft und das Destillat aufgefangen. Auf diese

Weise wurden nur 2·5 g pyridinsulfosaures Ammonium gegen 5 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Das beim Eindampfen erhaltene Destillat wurde mit konzentrierter Kalilauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert. Im Rückstand konnte schon durch den Geruch Pyridin nachgewiesen werden, schließlich wurde letzteres noch mit Chlorzinklösung als Doppelsalz gefällt. Das nachgewiesene Pyridin entsprach der Quantität nach bei weitem nicht der zerstörten Sulfosäure.

Die bei den Zeitversuchen gemachte Erfahrung, daß bei Anwesenheit von Vanadylsulfat schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit hohe Ausbeuten erzielt wurden, war der Anlaß, denselben Versuch auch mit den von Weidel und Murmann angegebenen Katalysatoren zu wiederholen.

Diesen Versuchen fügten wir noch als Kontrolle je einen Versuch mit Vanadylsulfat und einen ohne Katalysator an. Die Versuche wurden in der gewöhnlichen Weise in der Retorte ausgeführt, jedoch wurde der Genauigkeit wegen nur einmal und immer bis zu derselben Marke eingedampft. Die Zeitdauer war, den gleichen Bedingungen entsprechend, auch die gleiche, nämlich eine halbe Stunde. Die Ausbeuten waren infolge der kurzen Dauer, absolut genommen, schlechte. Bei jedem Versuch war das Ausgangsmaterial 20 g Pyridinsulfat, 50 g H_2SO_4 und 10 g Katalysator.

Die Resultate waren folgende:

	Katalysator						
	Vanadiumsulfat	Ferrisulfat	Kaliumsulfat	Magnesiumsulfat	Ohne Katalysator	Chromsulfat	Aluminiumsulfat
Ausbeute	5·1	4·8	4·3	4·2	4·1	3·9	3·4
Ausbeute in Prozent	21	20	17·9	17·5	17	16	14

α -Pikolinsulfosäure.

Ähnlich wie die Pyridinsulfosäure ließ sich auch eine α -Pikolinsulfosäure darstellen, nur waren hier die erzielten Ausbeuten bedeutend niedriger als bei der Pyridinsulfosäure. Wie wichtig ein möglichst rasches Abdestillieren der durch das gebildete Wasser verdünnten Schwefelsäure ist, konnte speziell bei der Darstellung der Pikolinsulfosäure beobachtet werden. Sobald nämlich die Flüssigkeitsoberfläche so nahe an den Retortenhals reichte, daß beinahe keine Schwefelsäure zurücktropfen konnte, waren die Ausbeuten immer bessere, als wenn sich Schwefelsäure in der Retorte wieder kondensierte und zurückfloß. Selbstverständlich war es, daß bei dieser Operation auch Pikolin mit der Schwefelsäure überging; es wurde daher das Destillat zurückgegossen und abdestilliert, so daß nichts verloren ging. 25 g Pikolin und 100 g Schwefelsäuremonohydrat wurden in einer Retorte solange eingedampft, bis der Retorteninhalt sich schwärzte und dickflüssig wurde. Die syrupöse Masse wurde in Wasser gelöst, durch Bariumhydroxyd alkalisch gemacht, mit Ammoniumcarbonat das überschüssige Bariumhydroxyd gefällt und entfernt, das Filtrat eingedampft. Das auf diese Weise gewonnene Salz bildet eine braune Masse, die sehr hygroskopisch ist und nicht krystallinisch erhalten wurde. Das Bariumsalz wurde auf gewöhnliche Weise durch Kochen mit Bariumhydroxyd und Entfernen des Überschusses durch Einleiten von Kohlendioxyd dargestellt. Dieses Salz krystallisiert gut und ist in viel geringerem Maße hygroskopisch. Es wurde daher bei den weiterhin zu besprechenden Ausbeutebestimmung den Versuchen zugrunde gelegt.

Einmal aus Wasser umkrystallisiert, war das Salz vollkommen rein, respektive enthielt nur mehr analytisch nicht mehr nachweisbare Spuren von Verunreinigungen, die aber immerhin genügten, das Krystallisieren der daraus abgeschiedenen freien Pikolinsulfosäure zu verhindern.

Die Bariumbestimmung ergab nahezu theoretischen Wert:

0·1017 g lieferten 0·0491 g Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Ba	28·49	28·41

Es gelang schließlich doch, die Pikolinsulfosäure krystallisiert zu erhalten, und zwar dadurch, daß das Bariumsalz mit zweiprozentiger Bariumpermanganatlösung gekocht, das überschüssige Oxydationsmittel mittels Formaldehyd zerstört und unter Einleiten von Kohlendioxyd konzentriert wurde. Das farblose Filtrat gab ein sehr schön krystallisierendes Bariumsalz, das mit der genau berechneten Schwefelsäuremenge zersetzt wurde. Das im Vakuum eingeeengte Filtrat ließ die freie Pikolinsulfosäure in schönen farblosen Krystallen ausfallen, die sich aus wenig Wasser umkrystallisieren ließen.

Die Titration ergab:

0·1075 g verbrauchten zur Neutralisation 5·9 cm^3 Lauge vom Index 0·1125.

	Berechnet	Gefunden
Molekulargewicht	173	177

Ein Teil der Pikolinsulfosäure wird bei dieser Operation vollständig verbrannt; die Bildung von Pikolinsäuresulfosäure konnte nicht konstatiert werden.

Wie mit Pyridin, wurden nun auch noch mit α -Pikolin einige vergleichende Sulfonierungsversuche vorgenommen. Auch hier wurde, bei kurzer Versuchsdauer, ein analoges Verhalten beobachtet.

Sulfonierung des α -Pikolins mit verschiedenen Katalysatoren.

Es wurde, wie weiter oben beschrieben, eine halbe Stunde lang in der Retorte erhitzt. Die entstandene Pikolinsulfosäure wurde als Bariumsalz gewogen. Ein Versuch wurde ohne Salzzusatz gemacht.

	Katalysatoren			
	Vanadin-sulfat	Ferrisulfat	Ohne Katalysator	Aluminium-sulfat
Ausbeuten	3·7	3·7	3·1	2·7
Ausbeuten in Prozent....	3·9	3·9	3·4	2·8

Über die Leitfähigkeit der Amine und Dicarbonsäuren des Pyridins

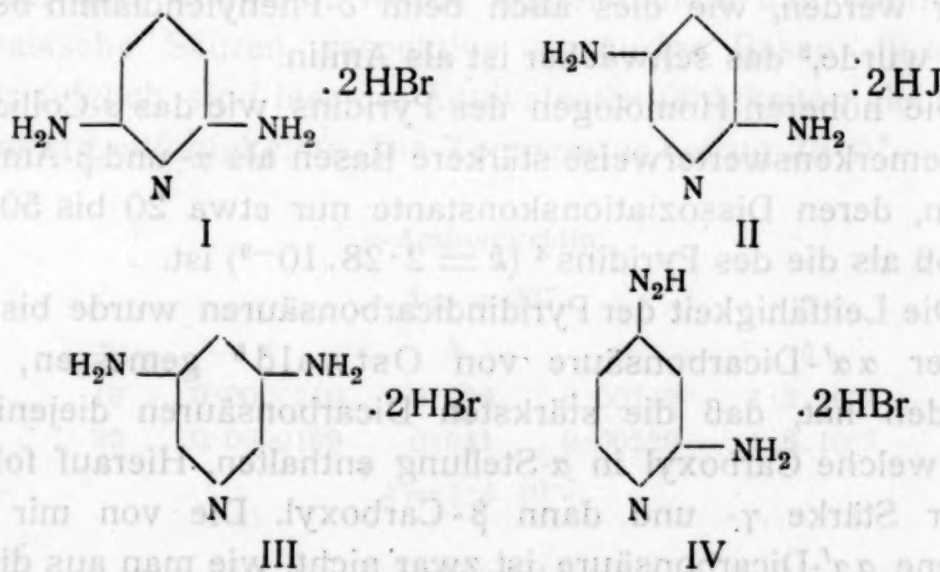
von

Hans Tropsch.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1914.)

Wie vor kurzem¹ gezeigt wurde, läßt sich in den Halogenhydraten der vier bisher bekannten Diaminopyridine, die der Bruttoformel $(C_5H_7N_3)2HX$ entsprechen, nur in I, II und III die Gesamtmenge der



Halogenwasserstoffsäure mit Phenolphthalein als Indikator titrieren. Das Dibromhydrat des $\alpha\gamma$ -Diaminopyridins (IV) reagiert dagegen nach Absättigung eines HBr gegen Phenolphthalein neutral.

¹ Hans Meyer und Staffen, Monatshefte für Chemie, 34, 531 (1913);
Hans Meyer und H. Tropsch, ebenda, 35, 204, 213 (1914).

Es lag die Vermutung nahe, daß die γ -Aminogruppe diesen stärker basischen Charakter bedinge, umsomehr, als Hans Meyer schon vor längerer Zeit¹ gefunden hat, daß Aminopyridincarbonsäuren, die eine Aminogruppe in γ -Stellung haben, sich bei der Titration ähnlich wie Betaine verhalten, indem sie nur einen Bruchteil des den Carboxylgruppen entsprechenden Quantum Alkali abzusättigen vermögen, während α - und β -Aminosäuren sich glatt titrieren lassen.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Mono- und Diaminopyridine hat ergeben, daß die Aminopyridine mit γ -ständiger Aminogruppe tatsächlich eine mehr als 100mal so große Dissoziationskonstante besitzen als die anderen Aminopyridine. Dies ist auch deswegen bemerkenswert, da man bisher gewohnt war, die Eigenschaften der α - und γ -Derivate des Pyridins in Gegensatz zu jenen der β -Derivate zu stellen, wofür ja zahlreiche Beispiele bekannt sind.

Der Eintritt einer zweiten Aminogruppe in die α - oder β -Stellung des Pyridinkerns ändert die Stärke der Basen nicht wesentlich. Es kann sogar die Dissoziationskonstante etwas kleiner werden, wie dies auch beim *o*-Phenylendiamin beobachtet wurde,² das schwächer ist als Anilin.

Die höheren Homologen des Pyridins wie das *s*-Collidin³ sind bemerkenswerterweise stärkere Basen als α - und β -Aminopyridin, deren Dissoziationskonstante nur etwa 20 bis 50mal so groß als die des Pyridins⁴ ($k = 2 \cdot 28 \cdot 10^{-9}$) ist.

Die Leitfähigkeit der Pyridindicarbonsäuren wurde bis auf die der $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure von Ostwald⁵ gemessen, der gefunden hat, daß die stärksten Dicarbonsäuren diejenigen sind, welche Carboxyl in α -Stellung enthalten. Hierauf folgen in der Stärke γ - und dann β -Carboxyl. Die von mir gemessene $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure ist zwar nicht, wie man aus dieser Regel schließen würde, die stärkste, folgt aber gleich nach der Lutidinsäure. Der Grund hierfür ist vielleicht in der eigenartigen

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 935 (1900); 23, 942 (1902).

² Journ. Chem. Soc., 79, 863 (1901); 85, 1713 (1904).

³ Lundén, Affinitätsmessungen, p. 87.

⁴ Lundén, l. c.

⁵ Ph. Chem., 3, 389 (1889).

gegenseitigen Lage der Carboxylgruppen zu suchen. Ostwald weist auf die ungemeine Höhe der Affinitätskonstanten und die ganz ungewöhnliche Reihenfolge derselben hin.

Die drei Pyridinmonocarbonsäuren sind dagegen sehr schwache Säuren, alle sind schwächer als Benzoesäure. Bezüglich einer Erklärung dieser eigentümlichen Verhältnisse sei auf die frühere Mitteilung von Hans Meyer und H. Tropsch¹ verwiesen.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden, um den Einfluß der Luftkohlensäure möglichst herabzusetzen, in einem verschließbaren Gefäß ausgeführt.

Die Äquivalentleitfähigkeit für unendliche Verdünnung wurde bei den Basen nach Analogien geschätzt; bei den Säuren wurde der sich aus der Ostwald'schen Regel ergebende Wert zugrunde gelegt. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers, die $1 \cdot 8 \cdot 10^{-6}$ betrug, wurde nur bei den Basen in Abzug gebracht. Unter k ist die aus dem Verdünnungsgesetz berechnete Konstante, wobei v in Litern ausgedrückt ist, zu verstehen, nicht wie bei Ostwald der 100fache Wert. Bei den Dicarbonsäuren und Diaminen wurde angenommen, daß sie nur wie einbasische Säuren, respektive einsäurige Basen dissoziiert sind; folglich sind hier die Äquivalentleitfähigkeiten gleich den molaren Leitfähigkeiten. Die Temperatur betrug $25 \cdot 0^\circ$.

α -Aminopyridin.

$$\Lambda_\infty = 237.$$

v	α	Λ	α	k
16	0.0000210	0.336	0.00142	$1 \cdot 3 \cdot 10^{-7}$
32	0.0000169	0.541	0.00229	$1 \cdot 6 \cdot 10^{-7}$

$$k = 1 \cdot 4 \cdot 10^{-7}.$$

β -Aminopyridin.

$$\Lambda_\infty = 237.$$

v	α	Λ	α	k
8	0.0000155	0.124	0.00052	$3 \cdot 4 \cdot 10^{-8}$
16	0.0000126	0.202	0.00085	$4 \cdot 5 \cdot 10^{-8}$

$$k = 3 \cdot 9 \cdot 10^{-8}.$$

¹ Monatshefte für Chemie, 35, 216 (1914).

γ -Aminopyridin.

$$\Lambda_{\infty} = 237.$$

ν	κ	Λ	α	k
8	0.000303	2.42	0.0102	$1.31 \cdot 10^{-5}$
16	0.000215	3.44	0.0145	$1.33 \cdot 10^{-5}$
32	0.000153	4.90	0.0207	$1.36 \cdot 10^{-5}$
64	0.000109	6.98	0.0295	$1.40 \cdot 10^{-5}$
128	0.000076	9.73	0.0410	$1.37 \cdot 10^{-5}$

$$k = 1.3 \cdot 10^{-5}.$$

 $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin.

$$\Lambda_{\infty} = 235.$$

ν	κ	Λ	α	k
16	0.0000148	0.237	0.00101	$6.4 \cdot 10^{-8}$

$$k = 6.4 \cdot 10^{-8}.$$

 $\beta\beta'$ -Diaminopyridin.

$$\Lambda_{\infty} = 235.$$

ν	κ	Λ	α	k
8	0.0000268	0.214	0.00091	$1.0 \cdot 10^{-7}$
16	0.0000172	0.275	0.00118	$0.9 \cdot 10^{-7}$

$$k = 1.0 \cdot 10^{-7}.$$

 $\alpha\gamma$ -Diaminopyridin.

$$\Lambda_{\infty} = 235.$$

ν	κ	Λ	α	k
8	0.000299	2.39	0.0102	$1.31 \cdot 10^{-5}$
16	0.000208	3.33	0.0142	$1.28 \cdot 10^{-5}$
32	0.000146	4.67	0.0199	$1.26 \cdot 10^{-5}$
64	0.000103	6.59	0.0280	$1.26 \cdot 10^{-5}$
128	0.000071	9.09	0.0387	$1.22 \cdot 10^{-5}$

$$k = 1.3 \cdot 10^{-5}.$$

 $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure (Dipicolinsäure).

$$\Lambda_{\infty} = 372.$$

ν	κ	Λ	α	k
64	0.002682	171.65	0.461	0.00616
128	0.001679	214.9	0.578	0.00618
256	0.001004	257.0	0.691	0.00604
512	0.000575	294.4	0.791	0.00585
1024	0.000316	318	0.856	—
2048	0.000168	344	0.925	—

$$k = 0.0062.$$

Lutidinsäure.

$$\Lambda_{\infty} = 372.$$

ν	z	Λ	α	k
128	0.001741	222.8	0.599	0.00700
256	0.001034	264.7	0.712	0.00688
512	0.000589	301.6	0.811	0.00679
1024	0.000320	327	0.879	0.00625
2048	0.000169	345	0.928	—

$$k = 0.0070.$$

Ostwald, der eine von Weidel dargestellte Säure gemessen hat, findet $k = 0.0063$;¹ die Weidel'sche Säure ist aber aus schon früher² angegebenen Gründen nicht rein gewesen. Auch die von Ostwald berechnete Affinitätskonstante zeigt einen Gang.

Die Pyridindicarbonsäuren haben mit dem heute angenommenen Wert für $\Lambda_{\infty} = 372$ gerechnet folgende Dissoziationskonstanten:

	k
Lutidinsäure ($\alpha\gamma$)	0.0070
Dipicolinsäure ($\alpha\alpha'$)	0.0062
Isocinchomeronsäure ($\alpha\beta'$)	0.0045
Chinolinsäure ($\alpha\beta$)	0.0032
Cinchomeronsäure ($\beta\gamma$)	0.0022
Dinicotinsäure ($\beta\beta'$)	0.0016

Herrn Prof. Dr. V. Rothmund, in dessen Laboratorium ich die Leitfähigkeitsmessungen ausführte, sei an dieser Stelle bestens gedankt.

¹ Die Ostwald'schen Zahlen wurden mit dem heute angenommenen Werte (Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen. 3. Aufl., p. 482) für $\Lambda_{\infty} = 372$ umgerechnet.

² Monatshefte für Chemie, 35, 192 (1914).

Leitfähigkeit

$\lambda_{\infty} = 372$

125	15.0	0.00144	0.022	85	20	0.002	0.0070
200	15.0	0.00105	0.024	74	20	0.002	0.0055
250	15.0	0.00080	0.021	60	20	0.002	0.0047
300	15.0	0.00060	0.027	50	20	0.002	0.0035
300	15.0	0.00105	0.045	37	20	0.002	0.0027

$\lambda_{\infty} = 372$

Ostwald, der eine λ_{∞} -Wert für die Weinsäure bestimmt hat, findet $\lambda_{\infty} = 0.003$; die Weinsäure ist aber aus schon früher angegebenen Gründen nicht rein gewesen. Auch die von Ostwald berechnete Affinitätskonstante zeigt einen Gang.

Die Pyridincarbonsäuren haben mit dem halben angenommenen Wert für $\lambda_{\infty} = 372$ gerechnet folgende Dissoziationskonstanten:

Pyridinsäure (xy)	0.0070
Pyridinsäure (xx)	0.0062
Isomerydisäure (xy)	0.0045
Chinolinsäure (xy)	0.0032
Chinolinsäure (xy)	0.0022
Chinolinsäure (xy)	0.0016

Herrn Prof. Dr. V. Koppung ist in dessen Laboratorium ich die Leitfähigkeitsmessungen anvertraute, was an dieser Stelle bestens gedankt.

Die Ostwaldschen Zahlen wurden mit den heute angenommenen Werten für λ_{∞} und λ_{∞} umgerechnet.

$\lambda_{\infty} = 372$ umgerechnet.

Monatshefte für Chemie, 25. 102 (1904).

125	15.0	0.00144	0.022	85	20	0.002	0.0070
200	15.0	0.00105	0.024	74	20	0.002	0.0055
250	15.0	0.00080	0.021	60	20	0.002	0.0047
300	15.0	0.00060	0.027	50	20	0.002	0.0035
300	15.0	0.00105	0.045	37	20	0.002	0.0027

Zur Kenntnis der Polymerie bei Pyridincarbonsäurechloriden

von

Hans Meyer und Hans Tropsch.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1914.)

Wie der Eine von uns schon vor längerer Zeit ausgeführt hat, dürften die Pyridinmonocarbonensäuren im allgemeinen Chloride von höherem Molekulargewicht, also polymerisierte Chloride liefern, wie aus der Schwerlöslichkeit, geringen Reaktionsfähigkeit und dem hohen Schmelzpunkt dieser Substanzen erschlossen werden kann.

Nur von einer einzigen Säure dieser Reihe und auch nicht von einer Pyridin-, sondern von einer Chinolincarbonensäure, der Chinaldinsäure, kennt man durch die Untersuchungen von Hans Meyer und Turnau einerseits und von Besthorn und Ibele andererseits, zwei isomere Chloride, ein wenig stabiles, leicht lösliches, niedrig schmelzendes monomolekulares, und ein stabiles, unlösliches, hochschmelzendes polymolekulares Chlorid.

Es schien uns begreiflicherweise sehr wichtig, noch weitere Fälle solcher Polymerie aufzufinden, aber unsere Versuche waren bisher, soweit die Monocarbonensäuren in Frage kommen, vergeblich.

Die Pyridindicarbonensäuren scheinen sich, was die hypothetische Beständigkeit der beiden Reihen von Chloriden anbelangt, entgegengesetzt den Monocarbonensäuren zu verhalten, denn sie liefern durchgängig niedrigschmelzende, leicht lösliche, leicht veränderliche (verseifbare) monomolekulare Chloride.

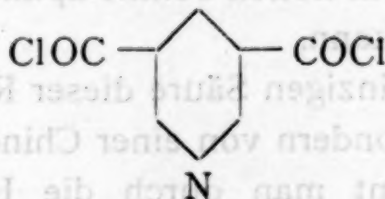
Es schmelzen z. B.:

das Dipicolinsäurechlorid bei 61°,
 das Lutidinsäurechlorid bei . . 54 bis 56°,
 das Isocinchomeronsäurechlorid bei . 59°.

Unsere Erwartung, daß das von Voigt beschriebene, bei 203° schmelzende Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Lutidinsäure das polymere Chlorid sein könne, hat sich, wie wir in einer vorhergehenden Mitteilung gezeigt haben,¹ nicht erfüllt; bei dieser Reaktion findet vielmehr Kernchlorierung statt und das Produkt leitet sich infolgedessen von einer Chlorlutidinsäure ab.

Dagegen hat es sich herausgestellt, daß die Dinicotinsäure zwei verschiedene neutrale Chloride zu liefern imstande ist, die sich wechselseitig ineinander überführen lassen und in ihrem relativen Verhalten dem der entsprechenden Chinaldinsäurederivate vollkommen parallel gehen.

Monomolekulares Dinicotinsäurechlorid.



Das Dichlorid wurde in üblicher Weise mittels farblosen, reinen Thionylchlorids erhalten.

Die Geschwindigkeit der Bildung des Produktes, an dem Tempo, mit dem die Säure in Lösung geht, gemessen, scheint vom Vorhandensein oder Fehlen kleiner Verunreinigungen der Pyridindicarbonsäure sehr wesentlich beeinflusst zu werden. Während nicht ganz reine Säure innerhalb 3 bis 4 Stunden vollkommen in Lösung geht, mußte die reinste Säure 48 Stunden mit Thionylchlorid gekocht werden, um gänzlich umgewandelt zu werden.

Ähnliche Beobachtungen hat bekanntlich Knoevenagel bei der Chlorierung der Benzolsulfosäure gemacht.

¹ Monatshefte für Chemie, 35, 196 (1914).

Beim Abdunsten des Thionylchlorids erhält man nicht das freie Dichlorid, sondern dessen Chlorhydrat. Dieses bildet kleine, glänzende, farblose Krystalle, die bei 110 bis 115° unter Salzsäureabspaltung schmelzen.

0.1506 g gaben nach der Zersetzung mit kochender Sodalösung 0.2704 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3O_2NCl_2 + HCl$
Cl	44.4	44.3

Zur Darstellung des freien Chlorids erhitzt man das Chlorhydrat in einem indifferenten Lösungsmittel, am besten trockenem Benzol.

Die abgespaltene Salzsäure entweicht beim Kochen am Rückflußkühler und es geht, bis auf geringe Mengen, alles in Lösung.

Nach dem Verdunsten des Benzols krystallisieren lange Nadeln des freien Dichlorids aus, die bei 66° schmelzen. Die Substanz zeigt eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Sie ist sehr leicht löslich in Benzol und den meisten indifferenten Lösungsmitteln. Mit Methyl- und Äthylalkohol reagiert sie sehr energisch unter Esterbildung. Gegen Wasser ist sie in der Kälte ziemlich beständig.

I. 0.1134 g gaben 0.1559 g Chlorsilber.

II. 0.1131 g gaben 0.1559 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_3O_2NCl_2$	Gefunden	
		I.	II.
Cl	34.8	34.0	34.1

Wie schon erwähnt, schmilzt das frisch dargestellte Chlorid bei 66° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Wiederholt man den Versuch nach einiger Zeit, so ist der Schmelzpunkt gestiegen und unscharf. Gleichzeitig ist das Chlorid in Benzol etc. teilweise unlöslich geworden.

Nach mehr oder weniger langer Zeit ist die Umwandlung eine vollständige. Das Produkt kann nunmehr über 280° erhitzt

werden, ohne zu schmelzen und ist in den organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Daß trotzdem noch ein Chlorid vorliegt, ergibt sich daraus, daß Methylalkohol die Substanz unter Erwärmung vollkommen löst und in den Dimethylester verwandelt. Es konnten so gegen 60% des letzteren in reiner Form isoliert werden. Wir haben somit anzunehmen, daß

das polymerisierte Dinicotinsäuredichlorid

vorliegt.

Dementsprechend lieferte auch die Chlorbestimmung einen Zahlenwert, der im Hinblick darauf, daß das nicht weiter reinigbare Produkt analysiert werden muß, befriedigend erscheint.

0.1460 g gaben 0.1932 g Silberchlorid.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_3O_2NCl_2$	
Cl	34.8	32.7

Die Geschwindigkeit, mit der die Polymerisation erfolgt, ist von Umständen abhängig, die zu definieren uns noch nicht gelungen ist.

Manche Präparate des monomolekularen Chlorids konnten viele Wochen lang nahezu unverändert aufbewahrt werden, sowohl im Dunkeln als auch im Sonnenlicht; in anderen Fällen war dagegen die Polymerisation schon nach wenigen Stunden nahezu vollständig eingetreten.

Als sicher ist anzunehmen, daß gewisse, spurenweise vorhandene Verunreinigungen die Umwandlungsgeschwindigkeit katalytisch beschleunigen.

Das ergibt sich daraus, daß frisch dargestellte Präparate des monomolekularen Chlorids, die also die — jedenfalls aus dem Thionylchlorid stammende — Verunreinigung in relativ größerer Menge enthalten, schon nach wenigen Stunden polymerisiert zu sein pflegen, während man durch Auskochen eines

partiell umgewandelten Produktes mit Benzol ein bei 66° schmelzendes Präparat erhält, das sich schon viel langsamer polymerisiert, aus dem, nach der wieder eingetretenen teilweisen Verwandlung, ein noch beständigeres lösliches Produkt abgetrennt werden kann.

Um das polymere Dichlorid zu depolymerisieren, kocht man es mit Thionylchlorid, bis wieder Lösung erfolgt ist, und setzt es aus dem so erhaltenen Chlorhydrat in Freiheit.

Aus beiden Formen des Chlorids und ebenso aus dem Dimethylester wurde das Diamid der Dinicotinsäure gewonnen.

Dasselbe bildet, aus Wasser umkrystallisiert, kleine Nadelchen, die bei 303 bis 304° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich.

0.1468 g gaben 31.5 cm³ feuchten Stickstoff bei 11° und 753 mm b.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_7O_2N_3$	Gefunden
N	25.5	25.2

Anhang.

Über Dimorphie des Lutidinsäuredimethylesters.

Lutidinsäureester, der aus Petroläther in stark glänzenden, langen Nadeln erhalten wird, verliert beim längeren Aufbewahren (über ein Jahr) seinen Glanz. Die Nadeln zerfallen dabei in ein Haufwerk kleiner Kryställchen und der ursprünglich bei 56 bis 57° gelegene Schmelzpunkt liegt jetzt etwas höher, bei 60 bis 61°. Läßt man die bei 60 bis 61° geschmolzene Masse erstarren, so schmilzt sie bei erneutem Anwärmen bei 56 bis 57°. Krystallisiert man das höher schmelzende Produkt aus Petroläther um, so zeigt es auch wieder den niedrigeren Schmelzpunkt. Es ist selbstverständlich, daß die untersuchten Proben sorgfältig von anhaftendem Lösungsmittel befreit waren.

Offenbar liegt hier ein Fall von Dimorphie vor. Unsere frühere Angabe, daß der Ester bei 58° schmelze, ist darauf zurückzuführen, daß wir zur Untersuchung auf den Schmelzpunkt ein bereits seit einiger Zeit aufbewahrtes Präparat verwendet haben, das schon teilweise umgewandelt war.

Um das polymere Dichlorid zu depolymerisieren, kochte man es mit Thionylchlorid, bis wieder Lösung erfolgt ist, und setzt es als dem so erhaltenen Chlorhydrat in Freiheit. Aus beiden Formen des Chlorids und ebenso aus dem Dimethylester wurde das Diamid der Dinitroessigsäure gewonnen. Dasselbe bildet aus Wasser umkristallisiert kleine Nadeln, die bei 80,3 bis 80,4° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich.

0-1488% geben 31.5 cm³ flüchtigen Stickstoff bei 11° und 753 mm B.

In 100 Teilen:	
Berechnet für	Gefunden
$C_{10}H_{10}O_4$	
75.5	75.2

Die Nitroessigsäure bildet ein im Vakuum flüchtiges Öl, das sich schon bei 100° zu verflüchtigen beginnt.

Anhang.

Über Dimorphie des Lutidinsäuredimethylesters.

Lutidinsäureester, der aus Petroläther in stark glänzenden langen Nadeln erhalten wird, verliert beim längeren Aufbewahren (über ein Jahr) seinen Glanz. Die Nadeln zerfallen dabei in ein feines Pulver kleiner Kriställchen und der ursprüngliche Schmelzpunkt liegt jetzt etwas höher, bei 60 bis 61°. Läßt man die bei 60 bis 61° geschmolzene Masse erstarren, so schmilzt sie bei erneutem Aufwärmen bei 58 bis 57° Kristallisiert man das höher schmelzende Produkt aus Petroläther um, so zeigt es auch wieder den niedrigeren Schmelzpunkt. Es ist selbstverständlich, daß die untersuchten Proben sorgfältig von anhaftendem Lösungsmittel befreit waren.

Über die Sorption einiger Säuren und Nichtelektrolyte durch Wolle

von

A. Dietl.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Deutschen Technischen Hochschule zu Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1914.)

v. Georgievics¹ hatte seinerzeit gefunden, daß die α -Werte der Boederker'schen Formel, die nach seiner Sorptionstheorie ein Maß für die »Adsorption« geben, in enger Beziehung zu der Stärke der verwendeten Säuren stehen, dergestalt, daß bei Verwendung von Wolle als Adsorbens, mit der Stärke der Säure auch deren α wächst. Diese Beziehung wurde von mir an einigen Säuren, sowie an Nichtelektrolyten geprüft. Von den Säuren waren es die Phosphorsäure und zwei aromatische Säuren, die in den Bereich der Untersuchung gezogen wurden, um so mehr als nach Walker und Appleyard² diese letzteren stärker als alle anderen sorbiert werden sollten.

Als Vertreter der Nonelektrolyte endlich wurden Aceton und Saccharose ausgewählt, beides Substanzen, die sich leicht bestimmen lassen und deren Sorbierbarkeit durch Kohle bekannt war.³

¹ Georgievics, Monatshefte für Chemie, 34, 733 (1913).

² Walker und Appleyard, Journ. Chem. Soc., 69, 1334 (1896).

³ L. Michaelis und P. Rona, Biochem. Zeitschr., 15, 196 bis 216; 16, 489 bis 498; G. Wiegner, Koll. Zeitschr., 8, 126; Herzog und Adler, Koll. Zeitschr., 2, 2. Suppl.-H., 3 bis 11.

Die Versuche mit obigen Säuren ergaben als Resultat, daß sie trotz großer Sorbierbarkeit kleine α -Werte besitzen. Die hier gefundenen α von der Größenordnung 2 sind bedeutend kleiner als die, welche die starken Mineralsäuren ergaben und die zwischen 5 und 7 lagen. Die von Walker und Appleyard gefundene Tatsache, daß aromatische Säuren stärker als alle anderen sorbiert werden sollten, erwies sich bei Wolle als nicht streng richtig. Nur Salicylsäure wird in konzentrierten Lösungen stärker als alle früheren Säuren sorbiert. Die gefundenen α -Werte der genannten drei Säuren ergeben, in die früher von Georgievics veröffentlichte Tabelle eingereiht,¹ vollkommene Übereinstimmung mit seiner Theorie.

Der auf Grund dieser Tatsachen gezogene Schluß, daß Nonelektrolyte wahrscheinlich sehr geringe oder gar keine »Adsorption« zeigen, fand sich bei Aceton und Saccharose vollinhaltlich bestätigt. Aus den Tabellen IV und V ist ersichtlich, daß der Wert für α schon sehr klein ist; das bei Saccharose gefundene $\alpha = 1 \cdot 1$ ist das kleinste aller jetzt bei Wolle gefundenen Sorptionsexperimente. Der hier sich abspielende Vorgang ist somit zum größten Teil auf Bildung einer starren Lösung zurückzuführen. Dabei zeigte sich noch, daß auch die Sorbierbarkeit in beiden untersuchten Fällen eine äußerst geringe ist.

Experimentelles.

Über die Methode braucht wohl nur ganz kurz berichtet werden, um so mehr, als ich mich genau an die Angaben von Georgievics hielt. Die gereinigt Wolle, Strähnchen von 5 g lufttrocken, wurde genetzt, gleichmäßig ausgedrückt und in die vorbereitete Lösung (Volum = 250 cm³), in einem Jenaer Kolben mit weitem Hals befindlich, eingetragen. Durch Umschütteln wurde abermalige Benetzung erreicht. Das Ganze blieb bei Zimmertemperatur ungefähr 3, bei großer Verdünnung 8 Tage unter zeitweisem Umschütteln stehen. Nach dieser Zeit wurde von der Wolle abgegossen und die wässrige Lösung analysiert.

¹ Georgievics, Monatshefte für Chemie, **34**, 737 (1913).

Phosphorsäure.

Die Konzentration wurde hier recht weitgehend variiert. Die Untersuchungsmethoden waren volumetrische, und zwar in konzentrierter Lösung die von Pincus,¹ in verdünnter die von Strecker und Schiffer.²

Die x -Werte wurden von Versuchsnummer zu Versuchsnummer gerechnet, aus der ganzen so erhaltenen Reihe dann der Mittelwert genommen³ und mit diesem die k der Boederker-schen Formel gerechnet. Diese Größe ist in der untenstehenden Tabelle enthalten. Für x wurde der Mittelwert von 2 angenommen. Eine Erklärung der Tabellen dürfte sich erübrigen, da das gleiche Schema benutzt wurde, wie es Georgievics in seinen »Studien über Adsorption in Lösungen« anwandte.

Tabelle I.

Phosphorsäure.

Nummer des Versuches	H ₃ PO ₄				$\frac{\sqrt[2]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}}$
	Angewendet in Gramm	In Flotte geblieben in Gramm	Aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0.03	0.0093	0.0207	69.0	4.66
2	0.05	0.01905	0.0310	62.0	4.45
3	0.10	0.0454	0.0546	54.6	3.90
4	0.25	0.1390	0.1110	44.4	3.36
5	0.50	0.3307	0.1693	33.9	3.40
6	1.0	0.7551	0.2447	24.5	3.55
7	1.343	1.074	0.2690	20.0	3.85
8	2.0	1.690	0.3102	15.5	4.19
9	5.376	4.874	0.5012	9.32	4.41
10	8.063	7.444	0.6190	7.67	4.41

¹ Treadwell, Lehrb. für anal. Chemie, 4. Aufl., II., 543.

² W. Strecker und P. Schiffer, Zeitschr. für anal. Chemie, 50, 495.

³ Georgievics, Monatshefte für Chemie, 34, 735 (1913).

Benzoessäure und Salicylsäure.

Die Schwerlöslichkeit dieser beiden Säuren verbot leider ein größeres Konzentrationsintervall zu untersuchen.

Benzoessäure wurde mit 0.1 normaler NaOH (CO_2 frei) titriert, Salicylsäure nach Freyer¹ jodometrisch bestimmt. Noch einige Werte über die höchsten Konzentrationen. Wie ersichtlich, sind die Anfangskonzentrationen der höchst konzentrierten Versuche derart, daß diese Lösungen bei Zimmertemperatur bereits übersättigt wären. Daß dennoch diese Versuche zustande kamen, wurde folgendermaßen erreicht. Durch genaues Einwägen, vorsichtiges Auflösen bei Siedehitze am Rückflußkühler und Auffüllen auf ein bestimmtes Volum bei 15° wurde eine nahezu gesättigte Lösung hergestellt. Mit 250 cm³ dieser Lösung wurde nun die Wolle ins Gleichgewicht gebracht. Durch die eingetretene Sorption ist die früher gesättigte Lösung jetzt untersättigt und vermag eine nun folgende Einwage noch zu lösen. Diese zweite Einwage gelangte in einen trockenen Erlenmeyerkolben und darüber der größte Teil der mit der Wolle im Gleichgewicht stehenden Flotte. Die Lösung erfolgte durch schwaches Erwärmen am Rückflußkühler. Nach eingetretener Auflösung und Abkühlung wurde unter möglichster Vermeidung von Verlusten zur Wolle zurückgeschüttet und zur Erreichung des Gleichgewichtes einige Zeit stehen gelassen. Dann wurde nochmals in den Erlenmeyer gegossen, um noch anhaftende, stärker konzentrierte Tropfen mit einzubeziehen und schließlich wieder mit der Wolle vereinigt. Das sich jetzt einstellende Gleichgewicht wurde durch Analyse der Flotte untersucht. In den folgenden Tabellen seien die erhaltenen Resultate mitgeteilt.

¹ Freyer, Chem. News, 68, 87; Fresenius und Grünhut, Zeitschr. für anal. Chemie, 38, 292.

Tabelle II.

Benzoessäure

Nummer des Versuches	C ₆ H ₅ .COOH				$\sqrt[1.77]{\frac{C_{\text{Flotte}}}{C_{\text{Faser}}}}$
	Angewendet in Gramm	In Flotte geblieben in Gramm	Aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0.05087	0.01832	0.03255	63.8	3.25
2	0.1018	0.04680	0.05490	54.0	3.26
3	0.1671	0.0886	0.0785	47.0	3.26
4	0.3342	0.2067	0.1279	38.3	3.23
5	0.5990	0.3839	0.2151	35.8	2.72
6	0.8318	0.5602	0.2716	32.7	2.66

Tabelle III.

Salicylsäure

Nummer des Versuches	C ₆ H ₄ .OH.CO ₂ H				$\sqrt[2.5]{\frac{C_{\text{Flotte}}}{C_{\text{Faser}}}}$
	Angewendet in Gramm	In Flotte geblieben in Gramm	Aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0.05695	0.00569	0.0512	89.7	1.76
2	0.1136	0.01407	0.09955	87.6	1.38
3	0.1889	0.0338	0.1551	82.1	1.33
4	0.3786	0.1170	0.2616	69.0	1.41
5	0.9460	0.4504	0.4957	52.3	1.39

Aceton und Saccharose.

Die Untersuchung dieser zwei Nichtelektrolyte war von großem Interesse, denn wenn bei ihnen Sorption zu finden war, so mußte diese, der Theorie gemäß, zum größten Teil aus »Lösung« bestehen. Bei Verwendung von Kohle als Adsorbens ist bekannt, daß Zuckerarten merklich (G. Wiegner, l. c.), Aceton dagegen stark sorbiert wird (Michaelis und Rona, l. c.). Bei Verwendung von Hautpulver als Adsorbens fand dagegen R. O. Herzog (l. c.), daß Saccharose die Erscheinung der negativen Sorption zeigt.

Als Analysenmethode kam für Aceton die Titration nach Messinger¹ in Betracht; Saccharose wurde durch Polarisation ermittelt. Schon die ersten Versuche zeigten, daß die hier stattgehabte Sorption eine äußerst geringfügige war, die Ermittlung der sorbierten Mengen also mit großen Fehlern behaftet war. Aus diesem Grunde wurde von einer größeren Versuchsreihe Abstand genommen, um so mehr als schon die kurze Reihe ein gutes Bild des Sorptionsvorganges ergab.

Im folgenden seien diese zwei Versuchsreihen tabellarisch wiedergegeben.

Tabelle IV.

Aceton.

Nummer des Versuches	CH ₃ .CO.CH ₃				$\frac{\sqrt[1.47]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}}$
	Angewendet in Gramm	In Flotte geblieben in Gramm	Aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0.0479	0.0459	0.0020	4.17	61.5
2	0.0799	0.0771	0.0028	3.5	62.5
3	0.1599	0.1554	0.0045	2.81	62.6
4	0.3983	0.3881	0.0103	2.56	51.5
5	0.7967	0.7814	0.0153	1.92	55.3

Tabelle V.

Saccharose.

Nummer des Versuches	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁				$\frac{\sqrt[1.47]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}}$
	Angewendet in Gramm	In Flotte geblieben in Gramm	Aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	2.301	2.249	0.052	2.26	40.2
2	8.954	8.860	0.094	1.05	77.7
3	17.94	17.76	0.177	0.98	77.2

¹ F. Messinger, Berl. Ber., 21, 3366; Fr. Collischann, Zeitschr. für analyt. Chem., 29, 562.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden, daß Phosphorsäure, Benzoessäure und Salicylsäure trotz starker Sorbierbarkeit, in der Sorptionsformel durch kleine x -Werte charakterisiert werden und somit ein Beweis für die Richtigkeit der Ansicht von Georgievics geliefert, daß diese x -Werte der Stärke der Säuren parallel laufen.

2. Die Erwartung, daß Aceton und Saccharose als Non-elektrolyte abnorm kleine Sorptionsexponenten liefern, die in der Nähe von 1 liegen, bestätigte sich. Die Sorption besteht demnach hier zum größten Teil in der Bildung einer starren Lösung. Die Sorbierbarkeit dieser beiden Stoffe ist gering.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden, daß Phosphorsäure, Benzoesäure und Salicylsäure trotz starker Sorbierbarkeit in der Sorptionsformel durch kleine x -Werte charakterisiert werden und somit ein Beweis für die Richtigkeit der Ansicht von Georگیevs geliefert, daß diese x -Werte der Stärke der Säuren parallel laufen.
2. Die Erwartung, daß Aceton und Saccharose als Nicht-elektrolyte schon kleine Sorptionsexponenten liefern, die in der Nähe von 1 liegen, bestätigte sich. Die Sorption besteht demnach hier zum größten Teil in der Bildung einer starren Lösung. Die Sorbierbarkeit dieser beiden Stoffe ist gering.

Säure	Konzentration in Gramm pro 100 Gramm Lösung	Konzentration in Gramm pro 100 Gramm Feststoff	Konzentration in Gramm pro 100 Gramm Feststoff	Konzentration in Gramm pro 100 Gramm Feststoff	Konzentration in Gramm pro 100 Gramm Feststoff
Phosphorsäure	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Benzoesäure	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Salicylsäure	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Aceton	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Saccharose	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Tabelle V

Saccharose.

Säure	Konzentration in Gramm pro 100 Gramm Lösung	Konzentration in Gramm pro 100 Gramm Feststoff	Konzentration in Gramm pro 100 Gramm Feststoff	Konzentration in Gramm pro 100 Gramm Feststoff	Konzentration in Gramm pro 100 Gramm Feststoff
Phosphorsäure	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Benzoesäure	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Salicylsäure	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Aceton	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Saccharose	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Über die Kinetik der Sorption

von

A. Dietl.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der
k. k. Deutschen technischen Hochschule zu Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1914.)

Während über das Sorptionsgleichgewicht bereits eine sehr ausgedehnte Literatur vorliegt, ist über den zeitlichen Verlauf, der zur Erreichung dieses Gleichgewichts führt, bis jetzt nur wenig bekannt geworden. Die meisten Angaben, die sich auf die Kinetik der Sorption beziehen, sind qualitativer Natur, während nur einige wenige Arbeiten sich mit der quantitativen Seite dieser Erscheinung befassen und die Gesetze dafür abzuleiten versuchen.

Es war daher von Interesse, eine systematische Bearbeitung dieser Frage zu liefern, um festzustellen, welcher Art diese Zustandsänderung ist, in welcher Beziehung sie zur Diffusibilität, Temperatur und Konzentration der Lösung steht. Über all diese Punkte ist von G. v. Georgievics und mir schon berichtet worden. Hier soll versucht werden, eine mathematische Formulierung der Sorptionsgeschwindigkeit zu geben, und es soll geprüft werden, inwieweit früher aufgestellte Gesetze für diesen Vorgang sich mit den Tatsachen decken.

1. Sorption aus Lösungen.

Soweit mir bekannt, waren es E. J. Mills, G. Thompson und J. Takamine,¹ die zuerst die Kinetik der Sorption studierten.

¹ E. J. Mills u. G. Thompson, J. of. chem. Soc., 1879, 26 bis 31. —
E. J. Mills u. J. Takamine, J. of. chem. Soc. 43, 142 (1883).

Als Adsorbentien dienten Gespinnstfasern, und zwar Seide, Wolle und Baumwolle. Es wurde mit diesen die Sorption von Rosanilinchlorid und Acetat sowie die von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Natronlauge untersucht. Der zeitliche Verlauf konnte entweder durch die einfache Gleichung

$$y = A \alpha^t$$

oder in Fällen, wo diese versagte, durch

$$y = A \cdot \alpha^t \pm B \beta^t$$

wiedergegeben werden. Dabei bedeuten

y die Konzentration des Bades zur Zeit t ;

A , beziehungsweise $A \pm B$ ist die Anfangskonzentration der Lösung;

α und β sind Konstanten, die vom Adsorbens, respektive dem Bad abhängen, und

t sind Zeiteinheiten.

Wie zu ersehen, rechnet Mills mit der Lösungskonzentration in Gegensatz zu Lagergren,¹ der die Konzentration des Adsorbens berücksichtigt, ferner kommt in der Formel kein Wert für die Gleichgewichtskonzentration vor. Auch Lagergren untersuchte die Einstellungsgeschwindigkeit und gelangt, ausgehend von den Diffusionsgesetzen, zu seiner Formel

$$\frac{dx}{dt} = k(x_{\infty} - x).$$

Im Gegensatz zu Mills bedeutet hier x die Konzentration am Adsorbens, und zwar x die zur Zeit t , x_{∞} die im Gleichgewicht. Es ist also die Geschwindigkeit der Einstellung in jedem Zeitmoment dem eben herrschenden Diffusionsgefälle proportional.

Lagergren vermochte seine wenigen Versuche gut mit dieser Formel in Einklang zu bringen und W. M. Bayliss² konnte deren Gültigkeit ebenfalls bestätigen.

¹ S. Lagergren, Bihg. t. k. Svenska Ak. Handl. 24, Nr. 4 u. 5. — H. Freundlich, Capillarchemie Leipzig 1909, p. 172.

² W. M. Bayliss siehe Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1909, p. 412.

Eine etwas abgeänderte Gleichung gibt P. D. Zacharias¹ an, diese Formel, die nach Körner für die Aufnahme eines Farbstoffes durch Gewebe gilt, lautet

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(d-x).$$

x hat dieselbe Bedeutung wie bei Lagergren, d entspricht der Größe x_{∞} und a ist die Anfangskonzentration der Lösung.

In der folgenden Zeit wurde über Sorptionsgeschwindigkeit in quantitativer Beziehung soviel wie gar nichts gearbeitet. Es mag dies wohl darin seinen Grund haben, daß die Einstellungsgeschwindigkeit, wie zumeist angegeben wird, eine sehr große ist und innerhalb dieser kurzen Zeit eine schnelle Trennung des meist fein zerteilten Adsorbens von der Lösung, behufs Analyse derselben auf Schwierigkeiten stößt.

Erst bei solcher Versuchsanordnung, bei der die Einstellung des Gleichgewichts langsamer erfolgt, war es möglich, Geschwindigkeitsmessungen zu machen, und so sehen wir in allerletzter Zeit solche Versuche von G. C. Schmidt, A. Rakowski, T. Orying, L. Gurwitsch² publiziert.

Die Verfasser gaben diesen Versuchen entweder keine Berechnung oder konstatieren (G. C. Schmidt, T. Orying), daß das Gesetz nach Lagergren den zeitlichen Verlauf der Sorption nicht wiedergibt, daß vielmehr nach dieser Berechnungsweise ein ständiges Sinken der Geschwindigkeitskoeffizienten k eintritt.

2. Sorption reiner Flüssigkeiten.

Auch hier ist das Gleichgewicht sehr eingehend studiert worden. Ich nenne nur die klassischen Arbeiten van Bemmelen's, die sich mit der Wässerung und Entwässerung von Gelen anorganischer Substanzen befassen. Der zeitliche Verlauf, der zur Einstellung dieses Gleichgewichts führt, ist von van Bemmelen nie untersucht worden.

¹ P. D. Zacharias, Kongress des V. intern. Kongr. f. angew. Ch., Berlin 1903, p. 994.

² G. C. Schmidt, Zeitschr. für phys. Chemie, 74, 689 (1911), 77, 641 (1911). — A. Rakowski, Koll. Z., 11, 51 (1912); 11, 19 (1912). — T. Orying, Koll. Z., 11, 169 (1912). — L. Gurwitsch, Koll. Z., 11, 17 (1912).

Solche Messungen stammen von Tschermak,¹ der die Wässerung an Kieselsäuregelen untersuchte, ebenso von Löwenstein,² der mit verschiedenen Hydraten arbeitete.

In ausführlicher Weise hat sich in letzter Zeit A. Rakowski³ mit dieser Frage beschäftigt.

Der zeitliche Vorgang ließ sich durch folgende Formeln darstellen:

$$x = a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t} \quad 1)$$

$$x = a e^{-kt} \quad 2)$$

Diese Formeln gelten für die Entwässerung.

Die Formel 1) hat drei Konstanten k_1, k_2, a_1 , a ist der Wassergehalt zur Zeit $t=0$ und

$$a = a_1 + a_2,$$

so daß mit a_1 auch a_2 gegeben ist. x ist der summarische Wassergehalt zur Zeit t .

Die einfache Formel 2) versagte in den meisten Fällen; die damit berechneten k zeigten einen regelmäßigen Gang, d. h. nahmen mit zunehmender Zeit ab.

An dieser Stelle sei auch noch der Quellungsvorgänge gedacht. Über Quellungsgeschwindigkeit wurde relativ viel gearbeitet, ich nenne nur die Arbeiten von Hofmeister, Wo. Pauli, P. v. Schroeder und Reinke.⁴ Im allgemeinen wird angegeben, daß die Versuche sich nach einer Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

berechnen lassen.

¹ Tschermak, Z. f. anorg. Ch., 63, 230 (1909).

² Löwenstein, Z. f. anorg. Ch., 63, 69 (1909).

³ A. Rakowski, Koll. Z., 11, 19 (1912).

⁴ Hofmeister, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol., 27, 395 (1890). — Wo. Pauli, Pflüg. Arch., 62, 219 (1897). — P. v. Schroeder, Z. f. phys. Ch., 45, 75 (1903). — Reinke, siehe Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909, p. 510.

Dabei bedeutet a den Wassergehalt im Quellungsmaximum, x denselben zur Zeit t .

Diese Formel scheint jedoch nur in erster Annäherung zu gelten und P. v. Schroeder modifizierte daher die Gleichung, indem er die durch die Quellung fortschreitende Dickenzunahme berücksichtigt. Die Formel nimmt dann die Gestalt

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{a-x}{w \cdot x}$$

an.

3. Sorption von Gasen.

Von kinetischen Versuchen seien hier erwähnt die Versuche von J. Giesen,¹ der anlässlich der Prüfung einer Mikrowage auch den zeitlichen Verlauf der Gasaufnahme durch Holzkohle untersuchte. Eine Berechnung dieser Versuche, die ja anderen Zwecken dienten, wurde von H. Freundlich gegeben.

Er fand, daß sich Giesen's Resultate mit einiger Annäherung mit Hilfe der bekannten Gleichung Lagergren's berechnen lassen.

Sehr eingehend mit dieser Frage beschäftigt sich Mc. Bain.² Er betrachtet den zeitlichen Verlauf der Sorption als von der Diffusion geregelt. Ausgehend von den Diffusionsgesetzen leitet er eine Gleichung für den zeitlichen Verlauf der Sorption in der Form einer Reihe ab. Erst bei weit fortgeschrittener Sorption fallen die höheren Glieder weg und man erhält die einfache Gleichung

$$t = A \cdot \lg \frac{8}{\pi} \frac{100}{100 - Q},$$

wobei 100 der sorbierte Betrag im Gleichgewicht, Q der Betrag der stattgehabten Sorption zur Zeit t in Prozent des schließlichen Gesamtbetrages und A eine Konstante ist.

In allerletzter Zeit wurde über dieses Gebiet von F. Bergter³ berichtet. Er untersuchte die Sorption von Luft,

¹ J. Giesen, Ann. d. Phys., IV/10, 842 (1903).

² Mc. Bain, Z. f. phys. Ch., 68, 471 (1909).

³ F. Bergter, Ann. d. Phys., IV/10, 842 (1903).

Stickstoff und Sauerstoff durch Kokosnußkohle. Für die zeitliche Aufnahme von Luft galt bei niederen Drucken

$$m = m_0 (1 - e^{-at})$$

somit die Gleichung der monomolekularen Reaktion. Für höhere Drucke sowie für Stickstoff mußten komplizierte empirische Gleichungen angewendet werden.

Aus all dem Gesagten ist zu ersehen, daß man bei der mathematischen Darstellung der Sorptionsgeschwindigkeit mit der einfachen Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

nicht immer sein Auskommen finden dürfte.

Das in unserem Falle, entsprechend der Heterogenität des Systems, anzuwendende Noyes-Whitney'sche Gesetz muß hier eine entsprechende Abänderung erfahren.

Als ich meine Versuche zu berechnen begann, zeigte sich auch der schon oben erwähnte Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten. Während diese Arbeiten in Gang waren, wurde diese Tatsache von G. C. Schmidt (l. c.) bestätigt. Auf das hin war es interessant, auch andere Versuche, die über Sorptionsgeschwindigkeit bekannt geworden sind, einmal nachzurechnen, ob die Lagergren'sche Formel an ihnen Bestätigung findet oder ob jenes Sinken der k -Werte eine allgemeine Erscheinung ist. Daß sicher nicht alle kinetischen Versuche nach dieser Formel stimmen, geht schon daraus hervor, daß andere zum Teil recht komplizierte Gleichungen angewendet werden mußten, um diesen Vorgang wiederzugeben. Die nun folgenden Zahlen geben alle die Berechnung im Sinne Lagergren's wieder, gleichgültig ob der betreffende Verfasser seine Versuche berechnete oder nicht. Es sei hervorgehoben, daß bei der Berechnung nach der Gleichung

$$kt = \lg \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}$$

stets die Brigg'schen Logarithmen verwendet wurden.

Als erste Versuche seien die von Mills und Takamine mit Wolle und Säure ausgeführt. Zeiteinheit ist die Viertelstunde.

C bezeichnet die Konzentration der Faser,
 k ist der Geschwindigkeitskoeffizient,
 t bedeutet Zeiteinheiten.

Tabelle I.

Schwefelsäure.

t	C	k
1.93	0.02542	0.117
2	0.02700	0.133
3	0.03747	0.132
4	0.04613	0.145
6	0.05260	0.133
8	0.05626	0.127
12	0.05817	0.0957
20	0.06216	0.107
28	0.06245	0.0924
106	0.06261	—

Tabelle II.

Salzsäure.

t	C	k
1.93	0.02690	0.234
2	0.03007	0.279
3	0.03505	0.268
4	0.03831	0.278
6	0.03921	0.207
8	0.03974	0.169
12	0.03994	0.117
20	0.04076	0.0855
28	0.04116	0.0714
106	0.04157	—

Es ist zu ersehen, daß bei Schwefelsäure kein ausgeprägter Gang zu finden ist, die k -Werte schwanken unregelmäßig. Bei Salzsäure ist von der vierten Zeiteinheit an ein typisches Absinken zu bemerken.

Einen ebensolchen Gang verraten die Geschwindigkeitskoeffizienten, die aus den Zahlen Bysow's,¹ der den zeitlichen Verlauf der S-Aufnahme durch Kautschuk prüfte, hervorgehen. Man findet so:

Tabelle III.

Zeiteinheit ist die Minute.

$t =$	10	20	30	40	50
$k =$	0·0210	0·0248	0·0175	0·0131	0·0154

Analoges findet man bei Berechnung der kurzen Versuche R. O. Herzog's und J. Adlers² bei Verwendung von Hautpulver als Adsorbens.

Ein sehr starkes Abklingen der Geschwindigkeitskoeffizienten ergaben die Versuche von L. Gurwitsch (l. c.), der die Aufnahme von Erdölrückständen durch Floridin studiert. Es ergaben sich so folgende Zahlen.

Tabelle IV.

Zeiteinheit ist die Minute.

I. Floridin grobkörnig		II. Floridin feinkörnig	
Zeit	k	Zeit	k
1	0·196	1	0·359
3	0·105	3	0·149
5	0·0850	5	0·116
10	0·0534	10	0·078
30	0·0304	30	0·0512

¹ B. Bysow, Koll. Z., 6, 281 (1910).

² R. O. Herzog u. J. Adler, Koll. Z., 2, 2. Supplheft, 3—11 (1908).

I. Floridin grobkörnig		II. Floridin feinkörnig	
Zeit	k	Zeit	k
60	0·0220	60	0·0302
120	0·0144	120	0·0173
240	0·00834	240	0·00993
720	0·0037	720	0·0037
1440	—	1440	—

Die Versuche A. Rakowski's (l. c.), die Sorptionsgeschwindigkeit von Alkalien durch Stärke betreffend, sind weniger charakteristisch.

In wässriger Lösung kam es überhaupt zu keinem Gleichgewicht, die Konzentration nahm selbst nach 14 Tagen noch regelmäßig ab. In alkoholischer Lösung wurde zwar ein Gleichgewicht erreicht, doch läßt sich aus den wenigen Versuchen kein strenges Urteil über ein Gesetz der Aufnahmesgeschwindigkeit fällen. Es wurde so beispielsweise berechnet.

Tabelle V.

Zeiteinheit ist die Minute.

Zeit	k
10	0·0152
60	0·0221
180	0·0150

Tabelle VI.

Zeiteinheit ist die Stunde.

Zeit	k
3	0·0735
24	0·0268
120	0·0280

Daß G. C. Schmidt (l. c.) in seiner letzten Arbeit auch den Gang der k konstatierte, wurde erwähnt, aber auch in seiner vorhergehenden Arbeit zeigten die dort angegebenen Zeitversuche bei einer Berechnung meinerseits dieselbe Eigentümlichkeit. Es wird später gezeigt werden, daß meine Versuche, bei denen sich ebenfalls diese Erscheinung zeigte, sich befriedigend darstellen lassen, wenn man zur Berechnung der Resultate die Gleichung der negativen Autokatalyse benützt. Es ist nun von Interesse, wie diese Art der Berechnung andere kinetische Versuche darzustellen vermag.

Es wurden hier vor allem die einen deutlich ausgeprägten Gang aufweisenden Versuche von Schmidt und Gurwitsch herangezogen.

Die Versuche, die Schmidt in seiner ersten Arbeit angibt, zeigen folgendes Bild.

Tabelle VII.

(Schmidt's Tabelle 5.)

Ber. nach Lagergren k	Zeit	Neg. Autokatalyse $k (\eta = 0.56)$
0.10	3	0.136
0.092	6	0.180
0.04	18	0.0998
0.024	45	0.0993

Tabelle VIII.

(Schmidt's Tabelle p. 705.)

Ber. nach Lagergren k	Neg. Autokatalyse $k (\eta = 1.1)$
0.093	0.0165
0.042	0.0077
0.032	0.00772
0.030	0.0126

Die Versuche zeigen somit bei der Berechnung nach Lagergren den oben besprochenen Gang, derselbe läßt sich zwar mit der Gleichung der negativen Autokatalyse aufheben, die Konstanz der so erhaltenen k läßt aber noch viel zu wünschen übrig.

Der von Schmidt in seiner zweiten Arbeit veröffentlichte Zeitversuch zeigte hingegen bei dieser Berechnung immer noch ein Abfallen der Geschwindigkeitskoeffizienten. Dagegen ergaben die Versuche von Gurwitsch, wenn man bedenkt, daß seine Zahlen nur auf drei gültige Stellen angegeben sind, nach obiger Berechnung ein sehr gutes Resultat. Es wurde so gefunden:

Tabelle IX.

$$\eta = 0.206.$$

Zeit	k
1	0.253
3	0.153
5	0.143
10	0.102
30	0.0996
60	0.126
120	0.141
240	0.122

Eigene Versuche.

Die im experimentellen Teil folgenden Versuche wurden vorerst nach der Lagergren'schen Gleichung gerechnet. Statt der natürlichen Logarithmen wurden die Brigg'schen gewählt, als Zeiteinheit galt die Minute. Alle Kolonnen, die mit k überschrieben, geben diese Berechnungsweise wieder.

Es ist sofort ersichtlich, daß diese Gleichung nur eine beschränkte Anzahl von Versuchsreihen wiederzugeben gestattet. In den meisten Fällen ist der früher besprochene Gang der k -Werte zu bemerken. Es fragte sich nun: Wie läßt sich der Vorgang darstellen, ohne die etwas komplizierten Gleichungen

Mills' Rakowski's und Bergter's anzuwenden? Ich erinnere, daß bei der Absorption von Säure-, beziehungsweise Ammoniakdämpfen durch feste Basen, beziehungsweise Säuren nach Hantzsch und Wiegner¹ ähnliche Unregelmäßigkeiten auftraten, die aber behoben wurden, als eine Gleichung zweiter Ordnung angewandt wurde. Etwas Analoges findet R. Marc,² als er die Krystallisationsgeschwindigkeit von Kaliumsulfat untersuchte. Auch hier wollte sich die Erscheinung nicht dem Noyes-Whitneyschen Gesetz fügen, doch als Marc hierfür die zweite Ordnung anwandte, wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten konstant. Die Gleichung zweiter Ordnung führte jedoch bei mir auch nicht zum Ziel, die so berechneten k -Werte zeigten wieder einen Gang, jedoch einen mit der Zeit steigenden. Es war mithin anzunehmen, daß, wie schon früher erwähnt, entsprechend der Heterogenität des Systems, die Nernst-Brunner'sche Theorie im Prinzip gilt, daß aber Komplikationen eintreten, so zwar, daß vielleicht der sorbierte Stoff die Geschwindigkeit der Aufnahme verlangsamt, und zwar stärker verlangsamt, als es die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

verlangt.

Ähnliche Fälle sind bereits bekannt. H. Freundlich³ wie R. Marc⁴ wiesen nach, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit durch sorbierbare Stoffe stark abgebremst werden kann. Sollte mithin diese sorbierte Menge x die Sorptionsgeschwindigkeit beeinflussen, so ließe sich das am einfachsten so darstellen,

daß man x der Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ umgekehrt proportional setzt, also

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{a-x}{x},$$

¹ Hantzsch u. Wiegner, Z. f. phys. Ch., 48, 289; 61, 475.

² R. Marc, Z. f. phys. Ch., 61, 385.

³ H. Freundlich, H. Freundlich u. E. Posnyak, Z. f. phys. Ch., 75, 245 (1911); 79, 168 (1912).

⁴ R. Marc u. W. Wenk, Z. f. phys. Ch., 68, 104 (1904).

das gibt integriert

$$k = \frac{a}{t} \ln \frac{a}{a-x} - \frac{x}{t}.$$

Das Absinken der k läßt sich aber noch anders plausibel machen. An anderer Stelle wird von Georgievics und mir gezeigt werden, daß eine Konzentrationsverminderung eine Verminderung der Geschwindigkeit zur Folge hat. Während der zeitlichen Aufnahme wird nun die Lösungskonzentration vermindert und diese Verarmung könnte rückwirkend auf die laufende Geschwindigkeit sein. Inwieweit nun diese Gleichung die von mir gefundenen Werte wiederzugeben gestattet, sei an einigen Beispielen gezeigt.¹

Tabelle X.²

HCl, Lösung II.

t	k
0.5	0.0227
1	0.0249
1.5	0.0341
2	0.0359
3	0.0457
5	0.0426
10	0.0336

HCl, Lösung III.

t	k
2	0.00158
5	0.00394
10	0.00356
20	0.00342
90	0.00096

HBr, Lösung II.

t	k
1	0.070
3	0.1042
5	0.0883
15	0.1048

HNO₃, Lösung II.

t	k
1	0.0843
3	0.108
5	0.116

¹ Hier wurde bei der Berechnung der natürliche Logarithmus angewandt.

² t bedeutet Zeiteinheiten, die rechts stehenden k -Werte geben die Geschwindigkeitskoeffizienten. Über die Konzentration und Bezeichnungsweise der Lösungen siehe den experimentellen Teil.

H₃PO₄, Lösung I.

<i>t</i>	<i>k</i>
1	0·155
1·5	0·193
2	0·194
3	0·196
5·5	0·140

H₃PO₄, Lösung II.

<i>t</i>	<i>k</i>
1	0·048
1·5	0·072
2	0·0815
3	0·099
5	0·110
10	0·0878

H₃PO₄, Lösung III.

<i>t</i>	<i>k</i>
2	0·0129
5	0·0127
10	0·0104
30	0·00996

Es ist aus diesen Beispielen deutlich ersichtlich, daß diese Gleichung die Geschwindigkeitskoeffizienten verbessert hat, doch sind Unregelmäßigkeiten noch immer zu bemerken. Bei manchen Versuchsreihen finden wir steigende, bei anderen fallende Tendenz der *k*-Werte.

Auch die von Körner (l. c.) angegebene Gleichung für die zeitliche Aufnahme von Farbstoffen durch Gewebe wurde angewandt.

Einige Beispiele sollen die Brauchbarkeit dieser Formel illustrieren (p. 809).

Aus diesen wenigen Beispielen ist zu ersehen, daß diese Formel nicht zum Ziele führt.

Es wurde nun früher die Annahme gemacht, daß es der sorbierte Stoff sei, der die Aufnahmsgeschwindigkeit hemme. Auf Grund dieser Annahme wurde eine Gleichung aufgestellt, die, wenn auch nicht einwandfrei, so doch bessere Resultate als die anderen lieferte.

Es war nun naheliegend, die Gleichung der negativen Autokatalyse auf diesen Fall anzuwenden. Ebenso wie beim Verlauf

Tabelle XI.¹

Die in den Rubriken stehenden Zahlen geben die Geschwindigkeitskoeffizienten.

H ₃ PO ₄ , Lösung II	Oxalsäure, Lösung III	H ₂ SO ₄ , Lösung II
0.222	0.910	0.296
0.262	0.828	0.206
0.256	0.632	0.180
0.258		
0.243		
	HCl, Lösung II	
	0.843	
	0.730	
	0.679	
	0.632	
	0.656	
	0.544	

einer negativ autokatalysierten Reaktion im Laufe der Zeit ein Stoff entsteht, der, sich ständig vermehrend, die Reaktion zu hemmen sucht, so kann man sich auch hier vorstellen, daß eben durch die früher angegebenen Bedingungen, die sich auch mit der Zeit ändern, im Laufe der Zeit, der Vorgang, der sonst nach der monomolekularen Formel verlaufen würde, eben abgebremst wird und so den Charakter der negativen Autokatalyse annimmt.

Die mathematische Formulierung eines solchen Vorgangs ist gegeben durch folgende Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} (k_1 - k_2 x) (a - x),$$

das gibt integriert und für $\frac{k_2}{k_1} = \eta$ gesetzt

$$k_1 (1 - \eta a) = \frac{1}{t} \ln \frac{a(1 - \eta x)}{a - x}.$$

¹ Über die Konzentrationen der Lösungen und deren Bezeichnungsweise siehe den experimentellen Teil.

Es wurde, indem man die Zeiten wählte, die sich wie 1:2 verhielten, zuerst η bestimmt und mit Hilfe dieser Größe dann k_1 ermittelt.

Wird η , beziehungsweise $k_2 = 0$, so geht obige Gleichung in die bekannte Form

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

über.

Es sei noch erwähnt, daß wie früher $a-x$ stets die jeweilige Entfernung vom Gleichgewicht vorstellt, also a die Konzentration auf der Faser zur Zeit ∞ , x dieselbe Konzentration zur Zeit t . Statt der natürlichen Logarithmen wurden auch hier die Brigg'schen gewählt, was nur den numerischen Wert der Konstanten ändert. Resultate, wie sie mit dieser Gleichung erhalten wurden, werden in den folgenden Tabellen unter k_1 angeführt. Die Werte für η sind zu Beginn der betreffenden Tabelle gebracht.

Für die einbasischen Fettsäuren, mit Ausnahme der Versuchsreihen mit Lösung III bei 20° und Lösung II bei 0°, gilt $\eta = 0$, somit die Gleichung der monomolekularen Reaktion. Bei Betrachtung der folgenden Versuchsreihen ist zu ersehen, daß die Konstanz der Werte von k_1 , abgesehen von einigen wenigen, deren Abweichen auf Versuchsfehler zurückzuführen sein dürfte, eine sehr gute ist.

Resumieren wir das Ganze, so können wir sagen, daß bei Verwendung von Wolle als Adsorbens der zeitliche Verlauf der Sorption sich nur in wenigen Fällen durch die Lagergren'sche Gleichung darstellen läßt, daß jedoch in den meisten hier betrachteten Fällen das Gesetz der negativen Autokatalyse gilt. Die zeitweilige Gültigkeit der ersteren Formel läßt sich als Spezialfall der zweiten auffassen, wenn man für $\eta = 0$ setzt.

Es soll jedoch hier nicht verhehlt werden, daß die Gleichung der negativen Autokatalyse auch nur empirischen Charakter hat.

Vielleicht würde es möglich sein, die Erscheinung von der bekannten Nernst-Brunner'schen Gleichung¹

¹ Brunner, Z. f. phys. Ch., 47, 56 (1904).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{OD}{\delta} (a-x)$$

abzuleiten, wenn man δ , die Diffussionsschicht, mit der Zeit veränderlich ansieht, in ähnlichem Sinne, wie es Bodenstein und Fink¹ beim Studium der Kinetik des Kontaktschwefelsäureprozesses getan haben.

Experimenteller Teil.

Die von mir ausgeführten Messungen der Sorptionsgeschwindigkeit wurden mit Wolle als Adsorbens und einer größeren Anzahl wässriger Säurelösungen als Adsorbenda unternommen. Da die Einstellungsgeschwindigkeit stark von der Temperatur beeinflusst wird, so wurden die Versuche im Thermostaten ausgeführt, dessen konstante Temperatur 20° betrug. Über die nähere Ausführung wird an anderer Stelle eingehend berichtet (Georgievics und Dietl l. c.).

Es sei nur hervorgehoben, daß in drei verschiedenen Konzentrationen gearbeitet wurde und daß diese bei den verschiedenen Säuren äquimolar waren.

So enthielt

Lösung I 54·84 Millimol, entsprechend 2·0 g HCl

» II 13·71 » » 0·5

» III 2·742 » » 0·1

Von den Säuren kamen zur Verwendung

I. Mineralsäuren:

HCl, HBr, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₅;

II. Einbasische Fettsäuren:

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure;

III. Zweibasische Fettsäuren:

Oxalsäure, Bernsteinsäure.

¹ Bodenstein u. Fink, Z. f. phys. Ch., 60, 1.

Es wäre noch zu bemerken, daß jeder einzelne Zeitversuch stets mit frischer Wolle und Säurelösung ausgeführt wurde. Nach bestimmter Zeit wurde rasch von der Wolle abgegossen und die Lösung analysiert. Die Analysenmethoden waren dem Zweck entsprechend volumetrische.

Im folgenden seien nun die so erhaltenen Resultate gebracht; alle Versuchsreihen bis auf zwei (Tabelle XXXVIII, XXXIX), wobei bei 0° gearbeitet wurde, wurden bei 20° ausgeführt.

Zeichenerklärung.

Unter Zeit sind Minuten verstanden.

C_{Fl} gibt die Konzentration der Lösung in Gramm im Gesamtvolum zur vorstehenden Zeit.

C_F ist die Konzentration der Faser zur selben Zeit.

k ist der Geschwindigkeitskoeffizient nach Lagergren.

k_1 ist der Geschwindigkeitskoeffizient bei Berechnung nach der negativen Autokatalyse.

Tabelle XII.

Chlorwasserstoffsäure. Lösung I. $\eta = 2.5$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.17	1.919	0.0805	1.84	1.49
0.5	1.877	0.1226	1.3	1.15
1.0	1.846	0.1540	1.5	1.53
1.5	1.841	0.1590	—	—
∞	1.841	0.1590	—	—

Tabelle XIII.

Chlorwasserstoffsäure. Lösung II. $\eta = 6.0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.17	0.4822	0.0178	0.39	—
0.5	0.4531	0.0469	0.41	0.465
1.0	0.4315	0.0685	0.34	0.448
1.5	0.4171	0.0829	0.31	0.449
2.0	0.4079	0.0921	0.28	0.444
3.0	0.3913	0.1087	0.28	0.519
5.0	0.3823	0.1177	0.23	0.502
10.0	0.3763	0.1237	(0.26)	0.415
15.0	0.3737	0.1263	—	—
∞	0.3729	0.1271	—	—

Tabelle XIV.

Chlorwasserstoffsäure. Lösung III. $\eta = 15.0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
2	0.08977	0.01773	(0.0734)	0.086
5	0.07032	0.03718	0.0799	0.125
10	0.06247	0.04503	0.0566	0.107
20	0.05432	0.05318	0.0428	0.111
90	0.05181	0.05569	0.0111	(2.68)
360	0.04570	0.0618	—	—
∞	0.04570	0.0618	—	—

Tabelle XV.

Bromwasserstoffsäure. Lösung I. $\eta = 1.95$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.5	4.189	0.251	1.2	1.772
1.0	4.138	0.302	1.0	1.773
2.0	4.104	0.336	—	—
∞	4.104	0.336	—	—

Tabelle XVI.

Bromwasserstoffsäure. Lösung II. $\eta = 2.2$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
1.0	0.9522	0.1561	0.34	0.5048
3.0	0.8673	0.2410	0.27	0.5044
5.0	0.8482	0.2601	0.21	0.4337
15.0	0.8244	0.2839	0.19	0.5011
∞	0.8240	0.2843	—	—

Tabelle XVII.

Salpetersäure. Lösung I. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.5	3.228	0.2280	1.67	—
1	3.194	0.2625	1.77	—
2	3.189	0.2670	—	—
∞	3.189	0.2670	—	—

Tabelle XVIII.

Salpetersäure. Lösung II. $\eta = 2.2$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
1	0.7286	0.1350	0.41	0.5045
3	0.6642	0.1994	0.34	0.5045
5	0.6492	0.2139	0.31	0.5035
15	0.6442	0.2194	—	—
∞	0.6438	0.2198	—	—

Tabelle XIX.

Schwefelsäure. Lösung I. $\eta = 3.01$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
1	5.201	0.2124	0.75	1.387
2	5.172	0.2410	0.6	1.386
∞	5.155	0.2580	—	—

Tabelle XX.

Schwefelsäure. Lösung II. $\eta = 3.3$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
2	1.185	0.1578	0.372	0.5743
5	1.1605	0.1825	0.253	0.4693
10	1.151	0.1920	0.214	0.4710
∞	1.1496	0.1934	—	—

Tabelle XXI.

Phosphorsäure. Lösung I. $\eta = 1.9$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.5	5.230	0.141	(0.355)	—
1	5.106	0.265	0.43	0.638
1.5	5.049	0.322	0.42	0.729
2	5.024	0.347	0.38	0.723
3	4.993	0.378	0.33	0.732
5.5	4.976	0.394	0.22	0.603
10	4.956	0.415	—	—
∞	4.951	0.420	—	—

Tabelle XXII.

Phosphorsäure. Lösung II. $\eta = 1.4$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.17	1.319	0.0240	(0.28)	—
1	1.222	0.121	0.306	0.342
1.5	1.182	0.161	0.326	0.378
2	1.161	0.182	0.310	0.375
3	1.133	0.210	0.309	0.388
5	1.114	0.229	0.284	0.376
10	1.107	0.236	0.109	0.279
∞	1.105	0.238	—	—

Tabelle XXIII.

Phosphorsäure. Lösung III. $\eta = 7.0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
2	0.2150	0.0607	0.148	0.162
5	0.1887	0.0870	0.106	0.166
10	0.1743	0.1014	0.075	0.149
30	0.1567	0.1190	0.050	0.166
∞	0.1526	0.1231	—	—

Tabelle XXIV.

Oxalsäure. Lösung I. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
1	6.456	0.4610	0.869	—
2	6.393	0.5237	0.879	—
∞	6.384	0.5330	—	—

Tabelle XXV.

Oxalsäure. Lösung II. $\eta = 1.95$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
2	1.412	0.3223	0.417	0.647
5	1.368	0.3665	0.301	0.633
10	1.358	0.3765	0.258	0.639
∞	1.357	0.3775	—	—

Tabelle XXVI.

Oxalsäure. Lösung III. $\eta = 4.26$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
2	0.2191	0.1297	0.243	0.381
5	0.1785	0.1703	0.188	0.418
10	0.1657	0.1831	0.131	0.363
∞	0.1563	0.1925	—	—

Tabelle XXVII.

Bernsteinsäure. Lösung I. $\eta = 0.2$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
1	6.215	0.2296	0.488	0.5033
2	6.142	0.3030	0.481	0.5032
∞	6.105	0.3400	—	—

Tabelle XXVIII.

Bernsteinsäure. Lösung II. $\eta = 4.35$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
2	1.505	0.1066	0.292	0.420
5	1.480	0.1316	0.212	0.376
10	1.469	0.1424	0.190	0.398
∞	1.467	0.1442	—	—

Tabelle XXIX.

Ameisensäure. Lösung I. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.5	2.408	0.1160	1.6	—
1.0	2.385	0.1387	—	—
∞	2.385	0.1387	—	—

Tabelle XXX.

Ameisensäure. Lösung II. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.5	0.5803	0.0503	1.2	—
1	0.5695	0.0611	1.11	—
2	0.5644	0.0662	—	—
∞	0.5644	0.0662	—	—

Tabelle XXXI.

Essigsäure. Lösung I. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.17	3.254	0.0383	1.03	—
0.5	3.206	0.0860	1.15	—
1.0	3.187	0.105	0.99	—
2.0	3.175	0.117	—	—
∞	3.175	0.117	—	—

Tabelle XXXII.

Essigsäure. Lösung II. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.17	0.8186	0.0047	0.63	—
0.5	0.7952	0.0281	0.95	—
1	0.7861	0.0372	0.93	—
1.5	0.7827	0.0406	0.95	—
2	0.7811	0.0422	—	—
∞	0.7811	0.0422	—	—

Tabelle XXXIII.

Essigsäure. Lösung III. $\eta = 25$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
1	0.1609	0.01265	0.619	0.781
2	0.1582	0.01535	0.551	0.782
5	0.1571	0.01654	0.384	0.682
10	0.1569	0.01665	—	—
∞	0.1569	0.01665	—	—

Tabelle XXXIV.

Propionsäure. Lösung I. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.17	4.016	0.0477	0.92	—
0.5	3.955	0.1090	0.98	—
1	3.928	0.1403	0.90	—
1.5	3.915	0.1530	0.89	—
2	3.908	0.1605	—	—
∞	3.908	0.1605	—	—

Tabelle XXXV.

Propionsäure. Lösung II. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.17	1.003	0.0121	0.63	—
0.5	0.9786	0.0361	0.88	—
1	0.9663	0.0484	0.84	—
1.5	0.9614	0.0533	0.83	—
3	0.9582	0.0565	—	—
∞	0.9582	0.0565	—	—

Tabelle XXXVI.

Buttersäure. Lösung I. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.17	4.744	0.0419	(0.52)	—
0.5	4.641	0.1456	0.85	—
1	4.586	0.2004	0.85	—
1.5	4.563	0.2228	0.89	—
2	4.553	0.2335	—	—
∞	4.553	0.2335	—	—

Tabelle XXXVII.

Buttersäure. Lösung II. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.17	1.190	0.0196	0.65	—
0.5	1.158	0.0515	0.75	—
1	1.138	0.0720	0.71	—
1.5	1.128	0.0818	0.72	—
2	1.123	0.0868	0.78	—
3	1.121	0.0892	—	—
∞	1.121	0.0892	—	—

Tabelle XXXVIII.

Chlorwasserstoffsäure. Lösung II. $\eta = 6.8$ ($t = 0^\circ$).

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
5	0.4093	0.0895	0.112	0.191
10	0.3920	0.1068	0.087	0.192
15	0.3854	0.1134	0.073	0.187
60	0.3798	0.1190	0.024	0.076
3.60	0.3757	0.1231	—	—
∞	0.3755	0.1233	—	—

Tabelle XXXIX.

Essigsäure. Lösung II. $\eta = 18.6$ ($t = 0^\circ$).

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
1	0.8010	0.0217	0.328	0.434
2	0.7933	0.0294	0.275	0.433
5	0.7856	0.0371	0.206	0.437
∞	0.7818	0.0409	—	—

Zusammenfassung.

1. Es wurde an fremden sowie an eigenen Versuchen gezeigt, daß das in der Literatur für die Sorptionsgeschwindigkeit angegebene Gesetz nach Lagergren

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

nur in wenigen Fällen sich als gültig erweist.

2. In den meisten Fällen treten nach dieser Berechnungsart Abweichungen ein, so zwar, daß die berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten fallenden Gang aufweisen.

3. Modifikationen obiger Gleichung wie die Gleichung der zweiten Ordnung, die Formel Körner's sowie eine Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{a-x}{x},$$

wobei der sorbierte Stoff der Geschwindigkeit umgekehrt proportional ist, führten auch nicht zum Ziel.

4. Es wurde gefunden, daß bei Anwendung der Gleichung der negativen Autokatalyse erster Ordnung der zeitliche Verlauf der Sorption bei Wolle als Adsorbens dargestellt werden kann.

5. Die Gültigkeit der negativen Autokatalyse wurde dadurch zu erklären versucht, daß im zeitlichen Verlauf der Sorption durch den sorbierten Stoff selbst eine Art Diffusionshemmung eintritt oder daß die zeitliche Erniedrigung der Lösungskonzentration eben auch eine Erniedrigung der Geschwindigkeit zur Folge hat, also in beiden Fällen der sonst monomolekular verlaufende Vorgang verlangsamt wird.

0.434	0.838	0.937	0.8010	1
0.452	0.874	0.9204	0.7932	2
0.471	0.908	0.9071	0.7866	3
—	—	0.8909	0.7812	∞

Tab. XXXII

Zusammenfassung.

1. Es wurde an fremden sowie an eigenen Versuchen gezeigt, daß das in der Literatur für die Sorptionsgeschwindigkeit angegebene Gesetz nach Lagergren

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

nur in wenigen Fällen sich als gültig erweist.

2. In den meisten Fällen traten nach dieser Berechnungsart Abweichungen ein, so zwar, daß die berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten fallenden Gang aufweisen.

Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkte der Phasenlehre.

IV. Mitteilung:

Das ternäre System: Tristearin—Tripalmitin—Stearinsäure

von

R. Kremann und R. Kropsch.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 12 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1914.)

Im vorliegenden System sind die drei binären Teilsysteme bekannt auf Grund der früher mitgeteilten Versuchsergebnisse.

Das System Tripalmitin—Tristearin bildet scheinbar eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen, indem eine stetige Kurve der primären Erstarrung vom Schmelzpunkt des reinen Tristearins durch ein Maximum bei 10% Tripalmitin und dann durch ein Minimum bei zirka 60% Tripalmitin¹ zum Schmelzpunkt des reinen Tripalmitins verläuft.

Im System Tripalmitin—Stearinsäure liegt ein einfaches Eutektikum beider Komponenten bei 30% Stearinsäure und zirka 58° vor.²

Im System Tristearin—Stearinsäure liegt ein einfaches Eutektikum bei 90% Tristearinsäure und 54° vor.³

¹ I. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, 33, 1063. Auf p. 1066 soll es dort in Tabelle 1, Zeile 3 von unten die Temperatur statt 54·5° richtig 56·5° heißen, wie auch aus dem Diagramm Fig. 2 hervorgeht.

² II. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, 34, 1291.

³ III. Mitteilung, Wiener Sitzungsber., 1914, 14. Sitzung vom 12. Februar.

Wir konnten daher sofort zur Untersuchung ternärer Systeme schreiten. Die diesbezüglichen Versuche zerfallen in drei Serien von Versuchsreihen, je nach dem Paar der beiden Komponenten, deren Verhältnis bei wechselndem Zusatz von der jeweiligen dritten Komponente konstant gehalten wurde; es kamen in Verwendung

I. Systeme aus:

Tristearin	= 87.5	mit steigendem Zusatz von Tripalmitin, entsprechend	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fig. 8 und Schnitt } I_2 T_p \\ \text{in Fig. 12.} \\ \text{Fig. 9 und Schnitt } I_1 T_p \\ \text{in Fig. 12.} \\ \text{Fig. 10 und Schnitt } I_3 T_p \\ \text{in Fig. 12.} \end{array} \right.$
Stearinsäure	= 12.5		
Tristearin	= 50		
Stearinsäure	= 50		
Tristearin	= 25		
Stearinsäure	= 75		

II. Systeme aus:

Tripalmitin	= 95	mit steigendem Zusatz von Tristearin, entsprechend	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fig. 7 und Schnitt } II_5 T_s \\ \text{in Fig. 12.} \\ \text{Fig. 6 und Schnitt } II_4 T_s \\ \text{in Fig. 12.} \\ \text{Fig. 5 und Schnitt } II_3 T_s \\ \text{in Fig. 12.} \\ \text{Fig. 4 und Schnitt } II_2 T_s \\ \text{in Fig. 12.} \\ \text{Fig. 3 und Schnitt } II_1 T_s \\ \text{in Fig. 12.} \end{array} \right.$
Stearinsäure	= 5		
Tripalmitin	= 90		
Stearinsäure	= 10		
Tripalmitin	= 80		
Stearinsäure	= 20		
Tripalmitin	= 60		
Stearinsäure	= 40		
Tripalmitin	= 50		
Stearinsäure	= 50		

III. Systeme aus:

Tristearin	= 65	mit steigendem Zusatz von Stearinsäure, entsprechend	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fig. 1 und Schnitt } III_2 S \\ \text{in Fig. 12.} \\ \text{Fig. 2 und Schnitt } III_1 S \\ \text{in Fig. 12.} \\ \text{Fig. 11 und Schnitt } III_3 S \\ \text{in Fig. 12.} \end{array} \right.$
Tripalmitin	= 35		
Tristearin	= 85		
Tripalmitin	= 15		
Tristearin	= 95		
Tripalmitin	= 5		

Die folgenden Tabellen 1 bis 11 geben die diesbezüglichen Versuchsdaten wieder, die in den Diagrammen, die ebene

Schnitte durch das T, x Raummodell darstellen, graphisch dargestellt sind. Durch korrespondierende Bezeichnung ist bei den Tabellen und Diagrammen stets die Lage des ebenen Schnittes im Raummodell durch die analoge Bezeichnung der betreffenden Geraden im Konzentrationsdreiecke, durch die der ebene Schnitt senkrecht geführt wurde, charakterisiert im Sinne der oben gegebenen Übersicht der Versuchsserien.

Wie in den früheren Mitteilungen ist auch hier in den einzelnen quasibinären Systemen bis zu rund 50% der dritten Komponente gegangen worden. Die Vervollständigung und Kontrolle der einzelnen Teilsysteme erfolgte durch Ermittlung der Temperatur und Konzentration der wechselseitigen Schnittpunkte der einzelnen Teilsysteme. Die direkt erhaltenen Punkte sind in den Diagrammen mit \times , die für die einzelnen Systeme aus anderen abgeleiteten Punkte mit \circ eingezeichnet. Allgemein sei bemerkt, daß sich auch in diesem ternären System wie in den übrigen Unterkühlungserscheinungen in hervorragendem Maße bemerkbar machen, die trotz stets erfolgten Impfens nicht vollends behoben werden konnten. Die Temperatur der Krystallisation einzelner Krystallarten kommt nicht immer in Haltpunkten und Knicken, sondern meist in Maxima der Zeitabkühlungskurven zum Ausdruck, die bei nahe beieinander liegenden Temperaturen ineinander verschmelzen, so daß es oft schwer fällt, die primäre von den sekundären Krystallisationen auseinander zu halten. Bei öfterer Wiederholung und größerer Zahl der gewählten Punkte verschiedener Konzentrationen läßt sich jedoch mit ziemlicher Sicherheit ein allgemeines Bild über das Verhalten der untersuchten drei Stoffe machen, wenn wir uns vorbehalten, daß Temperaturdifferenzen von 1 bis 2° infolge der unvermeidlichen Unterkühlungserscheinungen denkbar sind.

Das aus unserem Raumschnitt aufgebaute Temperaturkonzentrations-Raummodell gibt Fig. 12 in Vertikalprojektion in eine zur Konzentrationsebene parallele Ebene wieder, in der zur Markierung des Temperaturganges Isothermenlinien für Temperaturen in Intervallen von 3°, d. i. bei 65, 62, 59, 56, 53, 50, 47 und 44° eingezeichnet sind.

Tabelle 1.
12·5% Stearinsäure + 87·5% Tristearin, Tripalmitinzusatz ($I_2 T_p$).

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
90·5	9·5	51·9	51·0
		52·0	48·7
79·5	20·5	51·0	47—46
		51·0	—
68·0	32·0	50·0	48·0—47·0
		50·0	47·0
57·0	43·0	49·0	45·3
		49·3	45·1

Tabelle 2.
50% Tristearin + 50% Stearinsäure, Tripalmitinzusatz ($I_1 T_p$).

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
90·6	9·4	58·0 58	49·9 50·5
80·0	20·0	55·6	48·0
		55·0	48·1
68·1	31·9	52·3	47·6 47·3
		52·4	
57·8	42·2	50·3	45·5
		50·5	45·0

Tabelle 3.
25% Tristearin + 75% Stearinsäure, Tripalmitinzusatz ($I_3 T_p$).

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
100	0	65·0	?
91·5	9·5	64·7 64·5	49·0 49·5
84·2	19·8	63·7 63·9	48·0
68·3	31·7	61·7 62·0	45·0 45·6
58·6	41·4	59·0 59·4	45·0

Tabelle 4.

50% Tripalmitin + 50% Stearinsäure, Tristearinzusatz ($II_1 T_s$).

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
87.0	13.0	57.5	43.0
73.5	26.5	55.0	44.0
60.7	39.3	52.6	47.0
50.4	49.6	48.5	47.7
41.8	58.2	49.4	48.6 48.5

Tabelle 5.

60% Tripalmitin + 40% Stearinsäure, Tristearinzusatz ($II_2 T_p$).

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
87.0	13.0	54.0	42.3
71.4	28.6	51.5	44.0
60.2	39.8	47.0	46.5
50.0	50.0	48.5	46.0
41.4	58.6	49.5	47.3

Tabelle 6.

80% Tripalmitin + 20% Stearinsäure, Tristearinzusatz ($II_3 T_p$).

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
95.0	5.0	52.0	?
88.1	11.9	43.2	42.2
73.8	26.2	45.0	44.0
61.0	39.0	47.0	44.5
50.7	49.3	49.0	—
42.1	57.9	51.5	—

Tabelle 7.

90% Tripalmitin + 10% Stearinsäure, Tristearinzusatz (II₄ Ts).

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
95	5.0	55.0	nicht beobachtet
88.5	11.5	47.8 47.0	
75.5	24.5	48.2 49.0	
62.5	37.2	51.0 51.6	
59.5	40.5	52.9 53.7	
48.5	51.5	55.2	

Tabelle 8.

5% Stearinsäure + 95% Tripalmitin, Tristearinzusatz (II₅ Ts).

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
93.0	7.0	55.0 55.9	nicht beobachtet
84.6	15.4	51.5 52.0	
74.4	25.6	51.0 51.2	
65.1	34.9	51.9	

Tabelle 9.

15% Tripalmitin + 85% Tristearin, Stearinsäurezusatz (III₁ S).

Prozent Mischung	Prozent Stearinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
100	0	59.0	?
96.1	3.1	55.5 55.0	?
89.2	10.8	51.7 51.1	50.3
80.6	19.4	50.7	?
71.4	28.6	50.0 50.6	?
62.5	37.5	55.2	51.3 51.4
51.5	48.5	58.2	50.3

Tabelle 10.

35% Tripalmitin + 65% Tristearin, Stearinsäurezusatz (III₂S).

Prozent Mischung	Prozent Stearinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
100	0·0	57·0	—
94·3	5·7	55·0 55·5	50·8 51·0
84·7	15·3	51·8 51·5	50·2 50·0
72·4	27·6	49·7 49·5	49·0 49·2
63·2	36·8	55·5 55·7	49·8 50·0

Tabelle 11.

5% Tristearin + 95% Tripalmitin, Stearinsäurezusatz (III₃S).

Prozent Mischung	Prozent Stearinsäure	Erster Haltpunkt ¹	Zweiter Haltpunkt
100	0·0	—	—
93·7	6·3	58	43·4 44·7
85·6	14·4	56·5	43·3 43·8
76·8	23·2	53·0	43·8 44·2
66·0	34·0	57·5	44·2 44·8
56·6	43·4	61·0	43·6 43·1

Diskutieren wir die Verhältnisse im ternären System.

Da zwei binäre Teilsysteme Tripalmitin—Stearinsäure und Tristearin—Stearinsäure einfache Eutektika bei 38% Stearinsäure und 58°, beziehungsweise 10% Stearinsäure und 54° E_1 und E_2 (Fig. 12) liefern, das dritte System aber eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen liefert (cf. I. Mitteilung), wäre von vornherein das Auftreten zweier Konzentrationsgebiete zu erwarten, das der primären Krystallisation der binären Mischkrystalle der binären Eutektika und das der Krystallisation der reinen Stearinsäure, die durch eine die beiden eutektischen

¹ Interpoliert aus den übrigen Versuchsdaten, da auf den Zeitabkühlungskurven die ersten Haltpunkte nicht zu erkennen waren.

Punkte E_1 und E_2 (Fig. 12) verbindende eutektische Kurve getrennt wären. Ein solches Verhalten haben wir beobachtet beim ternären, in der II. Mitteilung diskutierten System Tripalmitin—Stearinsäure—Palmitinsäure, wo die beiden Säuren

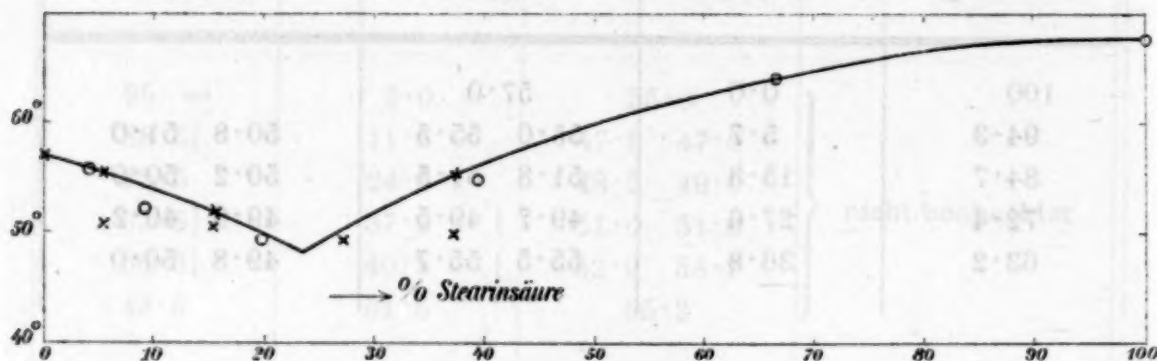


Fig. 1.

$$\text{III}_2: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Tripalmitin}} = \frac{65}{35} + \text{Stearinsäure.}$$

eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen liefern, die beiden anderen binären Teilsysteme einfache Eutektika aufwiesen. Wie wir im folgenden sehen werden, ist jedoch bei

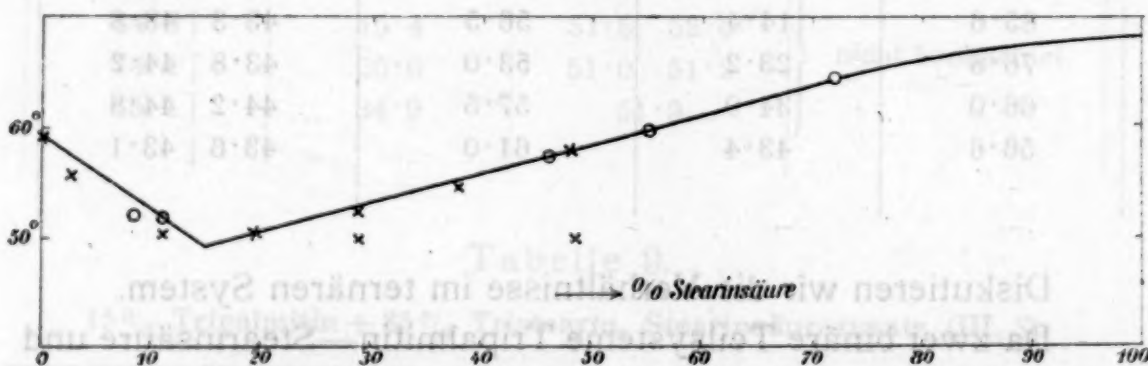


Fig. 2.

$$\text{III}_1: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Tripalmitin}} = \frac{85}{15} + \text{Stearinsäure.}$$

vorliegendem System ein derartiges Verhalten nicht zu beobachten, indem es zur teilweisen Entmischung der Mischkristalle der beiden Ester bei Stearinsäurezusatz kommt und damit zur Ausbildung eines ternären Eutektikums, an dem außer Stearinsäure die beiden gesättigten Grenzmischkristalle der beiden Ester teilnehmen.

Betrachten wir in Fig. 12 die nach Obigem genügend charakterisierten Schnitte III_1S und III_2S (Fig. 1 und 2); dieselben zeigen bei 49° , beziehungsweise 48° Minimumpunkte, die den Verlauf einer eutektischen Kurve vom binären Eutek-

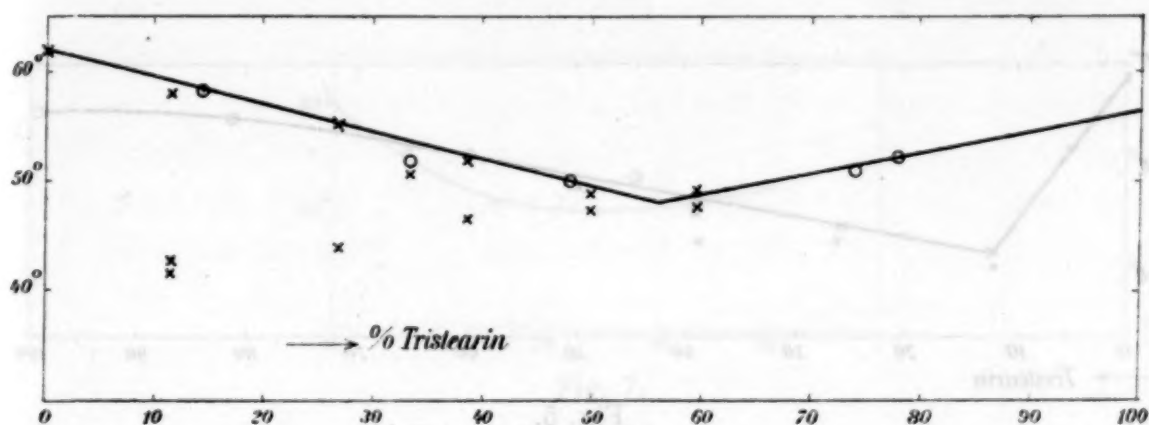


Fig. 3.

$$II_1: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{50}{50} + \text{Tristearin.}$$

tikum E_2 festlegen. Der zwischen beiden Schnitten durchgehende Schnitt II_1T_s zeigt bei 48.5° einen sich den beiden anderen Punkten einpassenden Minimumpunkt. Ihre Fortsetzung

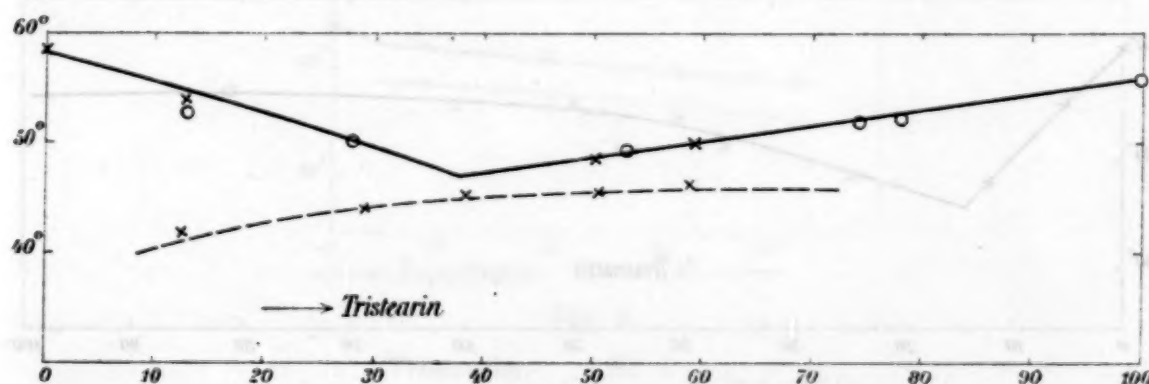


Fig. 4.

$$II_2: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{60}{40} + \text{Tristearin.}$$

findet die von E_2 aus durch genannte drei Punkte (diese Fixpunkte sind in der Projektion in Fig. 12 mit \circ eingezeichnet und mit der zugehörigen Temperatur beschrieben) verlaufende Kurve in dem aus Schnitt II_2T_r (Fig. 4) sich ergebenden Minimumpunkt bei 47° . Der Verlauf der Kurve bisher zeigt schon, daß sie im natürlichen stetigen Verlaufe nicht im

eutektischen Punkte E_1 enden kann, sondern einem ternären eutektischen Punkte zustreben muß. Zur Festlegung desselben als Schnittpunkt aus zwei Kurven dienen die Aufnahmen der quasi binären Schnitte $\Pi_5 T_r$, $\Pi_4 T_r$ und $\Pi_3 T_r$.

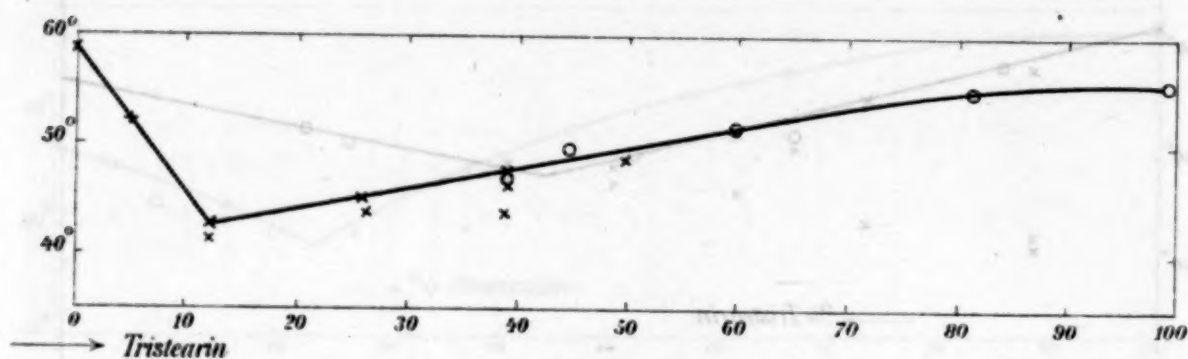


Fig. 5.

$$\Pi_3: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{80}{20} + \text{Tristearin.}$$

Während man bei dem nahe dem binären System Tripalmitin—Tristearin gelegenen Schnitte $\Pi_5 T_r$ (Diagramm Fig. 7) keinen scharfen Minumpunkt zweier sich schneidender

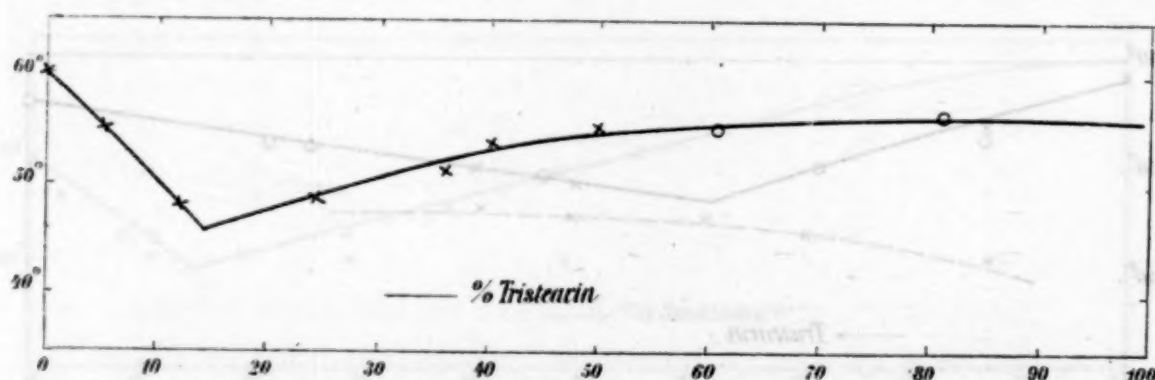


Fig. 6.

$$\Pi_4: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{90}{10} + \text{Tristearin.}$$

Kurven primärer Krystallisation beobachtet, sondern ein Minimum eines stetig verlaufenden Kurvenzuges, weist Schnitt $\Pi_4 T_r$ und $\Pi_3 T_r$ (Diagramm Fig. 5 und 6) bereits scharfe Schnittpunkte zweier primärer Krystallisationslinien auf. Dieses Verhalten möchten wir folgendermaßen deuten: Im binären Tripalmitin—Tristearin liegt ein Minumpunkt primärer Krystalli-

sation der binären Mischkrystalle vor, und zwar rund bei etwas unter 56° . Mit steigendem Stearinsäurezusatz sinkt die Temperatur des Minimumpunktes rasch ab und gleichzeitig wird die Konzentration desselben stark gegen die Tripalmitin-

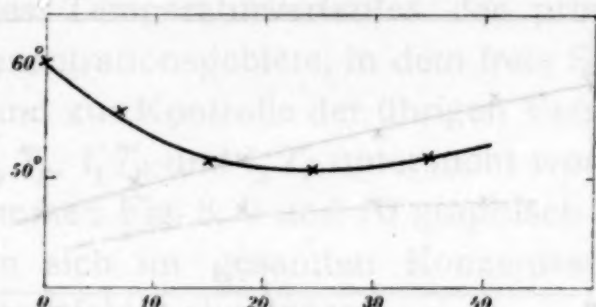


Fig. 7.

$$\Pi_5: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Tristearin}} = \frac{95}{5} + \text{Tristearin.}$$

seite verschoben. Im Konzentrationsgebiet des Schnittes $\Pi_5 T_s$ sind noch immer binäre Mischkrystalle als Bodenkörper vorhanden, weshalb die Kurve primärer Krystallisation des

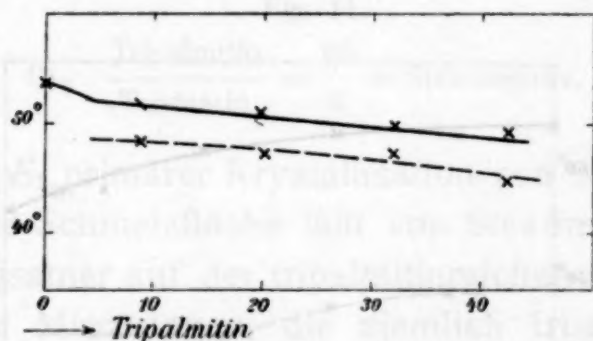


Fig. 8.

$$I_2: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{87.5}{12.5} + \text{Tripalmitin.}$$

Schnittes $\Pi_5 T_s$ (Diagramm Fig. 7) eine stetige Kurve ist mit einem Minimumpunkt E_6 (Fig. 12) bei einer Temperatur von zirka 51° .

Mit steigendem Stearinsäuregehalt beginnt nun eine Entmischung der Mischkrystalle und wir erhalten auf Schnitt $\Pi_4 T_r$ (Diagramm Fig. 6) einen scharfen Schnittpunkt der beiden Kurven primärer Krystallisation der beiden Mischkrystallarten bei 46° (E_5 in Fig. 12). Ein ganz gleiches Verhalten zeigt sich

im Schnitte $II_3 T_r$ (Diagramm Fig. 5). Der Minimumpunkt liegt bei 43° und bei solcher Konzentration, daß die zwischen E_6 und E_5 beginnende binäre eutektische Kurve der beiden gesättigten Mischkrystallarten sich wieder nach der tristearin-

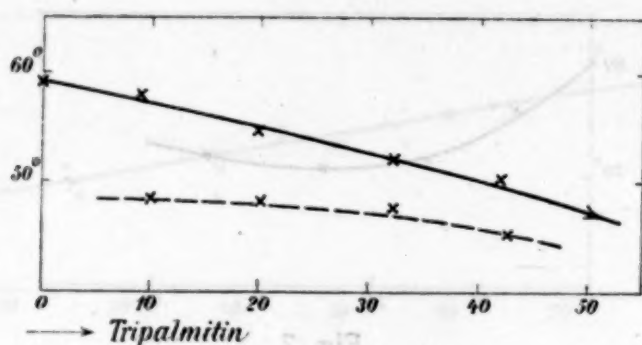


Fig. 9.

$$I_1: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{50}{50} + \text{Tripalmitin.}$$

reichen Seite umbiegt. In Punkt E_3 , der dem Schnitt $II_3 T_r$ zugehört, dürfte auch die von E_2 verlaufende Kurve einmünden, was aus dem später zu diskutierenden Verlauf von Isothermen-

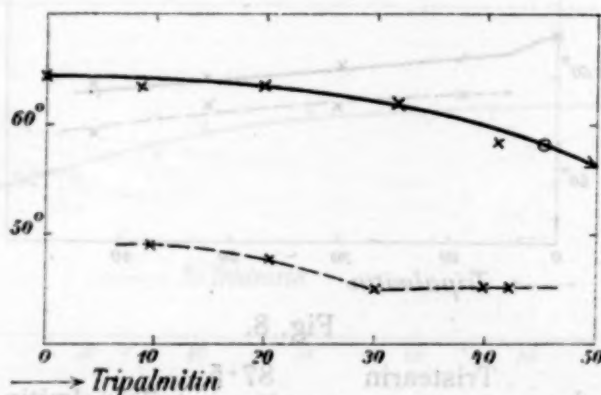


Fig. 10.

$$I_3: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{25}{70} + \text{Tripalmitin.}$$

linien hervorgeht. Liegt in E_3 ein ternäres Eutektikum vor, muß von diesem Punkt aus gegen E_1 , dem binären Eutektikum zwischen Tripalmitin und Stearinsäure eine dritte binäre eutektische Linie ansteigend verlaufen.

Aus den Schnitten $II_3 T_s$ bis $II_1 T_s$ läßt sich ein Schnitt durch das Raummodell ableiten, welcher der Geraden $III_3 S$

entspricht und in Fig. 11 verzeichnet ist. Praktisch wurden in dem System, das diesem Schnitt entspricht, nur die sekundären Haltpunkte von uns beobachtet (cf. Tabelle 11). Der Verlauf der Kurve $E_1 E_3$ läßt sich aus Fig. 11¹ und den Schnittpunkten der Isothermenlinien bei 56, 53, 50, 47 und 44° festlegen. Behufs Festlegung des Temperaturverlaufes der primären Krystallisation im Konzentrationsgebiete, in dem freie Stearinsäure sich ausscheidet, und zur Kontrolle der übrigen Versuchsdaten sind die Schnitte $I_2 T_p$, $I_1 T_p$ und $I_3 T_p$ untersucht worden; diese sind in den Diagrammen Fig. 8, 9 und 10 graphisch wiedergegeben.

Es lassen sich im gesamten Konzentrationsgebiet also folgende Existenzfelder abgrenzen:

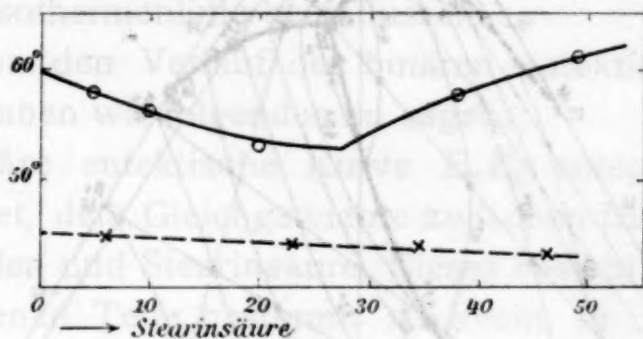


Fig. 11.

$$\text{III}_3: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Tristearin}} = \frac{95}{5} + \text{Stearinsäure.}$$

1. $SE_2 E_3 E_1$ primärer Krystallisation von Stearinsäure entsprechend. Die Schmelzfläche fällt von Stearinsäure stetig ab, und zwar langsamer auf der tripalmitinreichen Seite und ziemlich rasch bei Mischungen, die ziemlich tristearinreich sind (etwa Schnitt $\text{III}_1 S$). Da im binären System Tristearin—Stearinsäure der Abfall wieder langsamer ist, liegt etwa längs des Schnittes $\text{III}_1 S$ eine zur Konzentrationsebene konvexe Eindellung der primären Schmelzfläche vor.

2. In dem Gebiet $E_4 E_3$ gegen einen Punkt der Kurve $E_2 E_3$ etwa scheiden sich primär tristearinreiche Mischkrystalle,

3. im Gebiete $E_4 E_3$ gegen einen Punkt der Kurve $E_1 E_3$ etwa primäre tripalmitinreiche Mischkrystalle aus.

4. Beide Gebiete gehen in ein Gebiet, das sich von $T_r—T_p$ gegen Punkt E_4 erstreckt, über, das der primären Abscheidung

¹ Eutektischer Punkt bei 53° und 28% Stearinsäure.

von unentmischten Mischkrystallen von Tripalmitin und Tristearin entspricht. Es ist natürlich, da diese Entmischungserscheinungen mit geringen thermischen Effekten verknüpft sind und geringe Wärmeeffekte sich aus der Zeitabkühlung im besonderen Falle kaum entnehmen lassen, daß sich auf Grund unserer thermischen Versuche die genaue Grenzlinie dieses

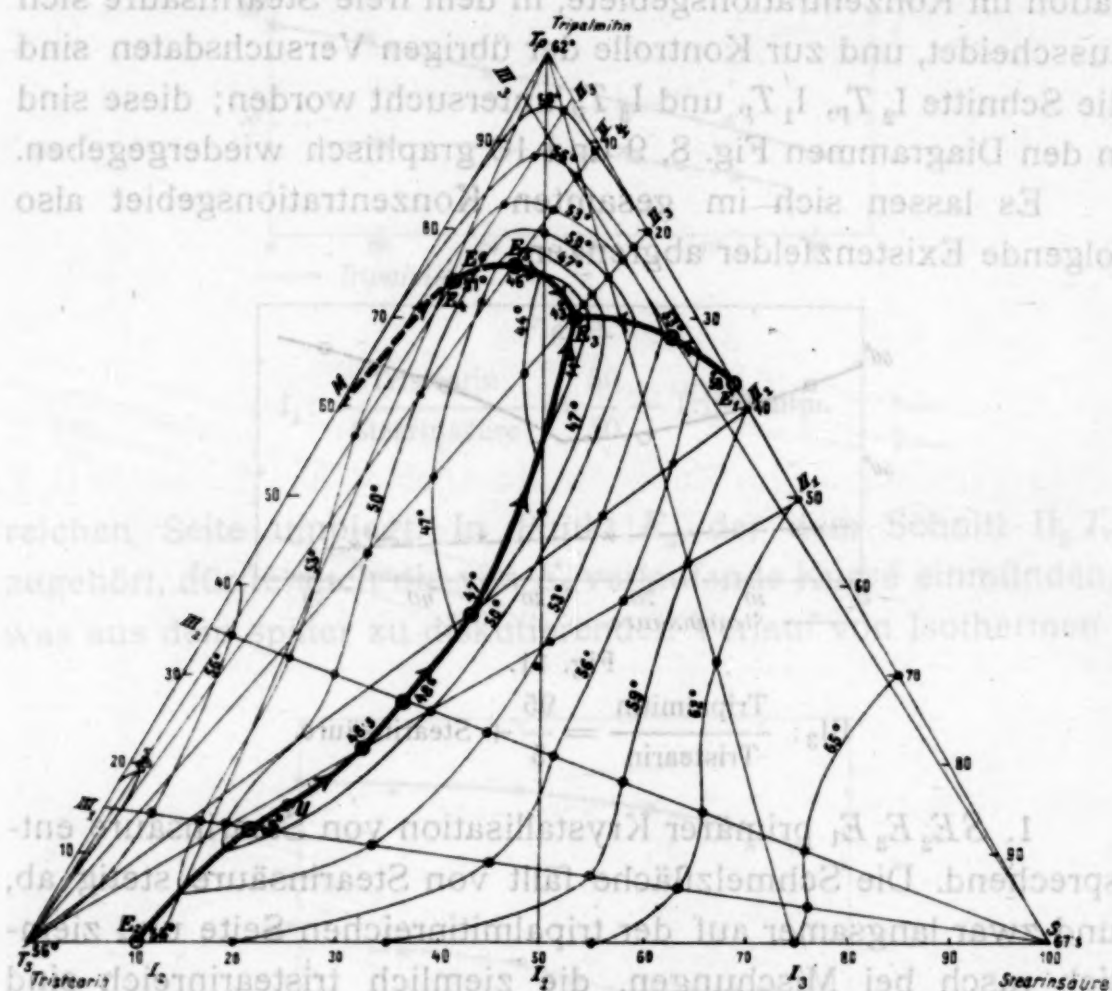


Fig. 12.

Gebietes zwischen den sub 3 und 4 genannten Gebieten nicht ziehen läßt.

Für die Diskussion des Verlaufes der Isothermenlinien wollen wir die drei Gebiete, die sub 2, 3 und 4 genannt wurden, in zwei Flächen teilen, die getrennt sind durch die Linie $ME_6E_4E_5E_3$, die sich aus der Minimumkurve der unentmischten Mischkrystalle ME_6 und der binären eutektischen Kurve E_5E_3 zusammensetzt.

Im Gebiete $T_pME_3E_1$, das also zum Teil das Gebiet der unentmischten Mischkrystalle, zum Teil der tripalmitinreichen

Mischkrystalle umfaßt, sinkt die Schmelzfläche von reinem Tripalmitin und die binären Schmelzlinien T_pM und T_pE_2 gegen die Mitte des ternären Systems ab.

Im Gebiete $ME_3E_2T_s$, dem Gebiete der unentmischten Mischkrystalle und der tristearinreichen Mischkrystalle wird die Schmelzfläche zum Teil bestimmt durch das im binären System Tripalmitin—Tristearin bei rund 10% Tripalmitin auftretende Maximum. Dieses scheint sich im ternären Gebiet ebenso wie das binäre Minimum nach der tripalmitinreichen Seite hin zu verschieben, wodurch die konkaven Ausbuchtungen der Isothermenlinie bei 56, 53 und 50° zustande kommen.

Natürlich wird auch die Entmischungserscheinung den Verlauf der Isothermenlinie beeinflussen.

Was nun den Verlauf der binären eutektischen Kurven anlangt, so haben wir folgendes zu sagen:

Die binäre eutektische Kurve E_2E_3 entspricht, von E_3 aus betrachtet, dem Gleichgewichte zwischen tristearinreichen Mischkrystallen und Stearinsäure. Dieses besteht in dem näher an E_3 gelegenen Teile bestimmt zu Recht. In dem E_2 naheliegenden Teil ist auch Gleichgewicht von unentmischten Mischkrystallen mit Stearinsäure denkbar. Hierfür würde der Umstand sprechen, daß die Punkte sekundärer Krystallisation der Krystallisation binärer Eutektika entsprechen, während die Punkte der Krystallisation des ternären Eutektikums nicht zum Ausdruck gelangten. Es ist aber auch die Erklärung möglich, daß infolge der geringen Menge desselben in der Gesamtmischung und gleichzeitiger Berücksichtigung des Umstandes, daß die Unterkühlung die Beobachtung erschwerte, die ternären Haltpunkte übersehen wurden.

Diese Beobachtung haben wir ja auch bei Mischungen gemacht, bei denen nach der absoluten Menge des ternären Eutektikums in der Mischung diese sicherlich zum Ausdruck kommen müßten, wo aber die Krystallisation des binären Eutektikums und des ternären Eutektikums sich auf der Zeitabkühlungskurve überdeckten.

Was den Temperaturverlauf der Kurve E_2E_3 anlangt, so fällt die Kurve zuerst rasch, dann langsam und späterhin wieder rascher, weist also außer dem Konzentrationswendepunkt (eine

Ausbiegung nach der stearinsäurereichen Seite, die durch das erwähnte Maximum des binären Systems Tristearin—Tripalmitin bedingt ist) einen Temperaturwendepunkt auf.

Man kann aber auch annehmen, daß die Kurve nicht stetig verläuft, sondern der erst rasche Temperaturabfall und der folgende langsamere Abfall einen Knick indizieren würde, sagen wir etwa bei U in Fig. 12, so würde dieser die Bedeutung eines Umwandlungspunktes der unentmischten Mischkrystalle und der tristearinreichen Mischkrystalle bei gleichzeitiger Anwesenheit von fester Stearinsäure als Bodenkörper besitzen. Definitiv möchten wir jedoch keine Entscheidung über diese Frage fällen.

Die binäre eutektische Kurve zirka E_4E_3 , die dem Gleichgewicht der beiden gesättigten Mischkrystallarten, des tripalmitinreichen und tristearinreichen, mit Schmelze entspricht, weist, wie bereits oben erwähnt, eine starke Ausbiegung nach der tripalmitinreichen Seite auf.

Beziehen wir nun den Verlauf der Temperaturen der von M aus (dem Temperaturminimum im binären System der beiden Ester) verlaufenden Kurve ein, so sehen wir, daß der Temperaturabfall von M aus ziemlich rasch erfolgt und dann langsamer, d. h. die Kurve des Temperaturabfalles dürfte einen Knickpunkt, der etwa E_4 im Konzentrationsdreieck (Fig. 12) entspricht, aufweisen, der dem Umwandlungspunkt der unentmischten Mischkrystalle in die beiden gesättigten Grenzmischkrystalle entsprechen dürfte.

Die binäre eutektische Kurve E_1E_3 zeigt einen stetig raschen Temperaturabfall gegen E_3 , was darauf hinweist, daß so ziemlich längs der gesamten Kurve Gleichgewicht zwischen Stearinsäure und den tripalmitinreichen Mischkrystallen vorliegt.

Im Punkte E_3 liegt ein nonvariantes Gleichgewicht vor zwischen den beiden gesättigten Grenzmischkrystallarten und Stearinsäure.

Was die sekundären Haltpunkte der ternären Mischungen (diese sind in den Diagrammen mit x bezeichnet und durch gestrichelte Kurven verbunden) in den verschiedenen Konzentrationsgebieten anlangt, so läßt sich im allgemeinen folgendes sagen: Liegt die Konzentration weit ab vom ternären Eutek-

tikum und nahe den binären eutektischen Kurven, so beobachtet man bei der sekundären Krystallisation Haltpunkte, die der Abscheidung der binären Eutektika entsprechen, wohingegen die Haltpunkte der Krystallisation durch ternäre Eutektika verdeckt werden. Das Umgekehrte tritt ein, wenn man sich bezüglich der Konzentrationsverhältnisse in der Nähe des ternären Eutektikums der ternären Mischung bewegt.

Von allgemeiner Bedeutung scheint uns der Hinweis auf das praktische Moment dieser Untersuchung, daß genannte Fette, die also keine Ölsäure in freier Form oder als Ester enthalten, nur dann homogenes Gefüge haben werden, wenn sie hauptsächlich aus Estern bestehen.

Gleichzeitiger Gehalt von freier Stearinsäure entmischt die Mischkrystalle der Ester, wenn die Konzentration der Stearinsäure größere Beträge annimmt, und dies wird um so eher eintreten, je mehr Tripalmitin das Fett enthält.

Über den Einfluß von Palmitinsäure- statt Stearinsäure-zusatz zu den binären Mischungen der binären Ester soll die folgende Mitteilung Aufschluß geben, welche das ternäre System »Tripalmitin—Tristearin—Palmitinsäure« zum Gegenstand hat.

Das vorliegende System Tristearin—Tripalmitin—Palmitinsäure ist das kompliziertste der bisher untersuchten ternären Systeme, indem jedes der drei binären Teilsysteme einem von anderen verschiedenen Typus entspricht.

Das binäre System Tripalmitin—Tristearin dürfte nach den Versuchen des einen von uns mit H. Schaudt¹ eine gleichmäßige Reihe von Mischkrystallen bilden, indem die Kurve der primären Erstarrung von Tristearin durch ein Maximum und dann gegen die tripalmitinreiche Seite durch ein Minimum verläuft.

Das System Tripalmitin—Palmitinsäure weist nach Versuchen des einen von uns mit H. Klein² ein einfaches Eutektikum bei rund 50% Palmitinsäure und 50% Tripalmitin auf.

Im dritten binären System Tristearin—Palmitinsäure liegen nach unseren Versuchen zwei Verbindungen, vermischt

¹ H. Schaudt, *Monatsh. für Chemie*, 32, 1070.

² H. Klein, *Monatsh. für Chemie*, 34, 1191.

Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkte der Phasenlehre.

V. Mitteilung:

Das ternäre System: Tristearin—Tripalmitin—Palmitinsäure

von

R. Kremann und R. Kropsch.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 16 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1914.)

Das vorliegende System Tristearin—Tripalmitin—Palmitinsäure ist das komplizierteste der bisher untersuchten ternären Systeme, indem jedes der drei binären Teilsysteme einem vom anderen verschiedenen Typus entspricht.

Das binäre System Tripalmitin—Tristearin dürfte nach den Versuchen des einen von uns mit R. Schoulz¹ eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen liefern, indem die Kurve der primären Erstarrung von Tristearin durch ein Maximum und dann gegen die tripalmitinreiche Seite durch ein Minimum verläuft.

Das System Tripalmitin—Palmitinsäure weist nach Versuchen des einen von uns mit H. Klein² ein einfaches Eutektikum bei rund 50% Palmitinsäure und 54° auf.

Im dritten binären System Tristearin—Palmitinsäure liegen nach unseren Versuchen zwei Verbindungen, vermutlich:

¹ I. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, 33, 1063.

² II. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, 34, 1291.

4 Tristearin + 1 Palmitinsäure und
1 Tristearin + 1 Palmitinsäure

vor. Letztere Verbindung liefert mit Palmitinsäure ein Eutektikum bei 55% Palmitinsäure und 54°. Die Möglichkeit für die Bildung fester Lösungen zwischen Tristearin und beiden Verbindungen untereinander ist denkbar.

Unsere Aufgabe bestand nun darin, durch Untersuchung einer Reihe von quasi binären Schnitten die eutektischen Kurven und damit die Existenzfelder der einzelnen hier auftretenden Bodenkörper festzulegen.

Wie aus dem Verhalten der binären Systeme zu vermuten war, haben wir zunächst folgende Existenzfelder festlegen können: die der beiden genannten Verbindungen von reiner Palmitinsäure und der Mischkrystalle der beiden Ester. Das letztgenannte Feld erfährt eine Unterteilung, indem analog dem in der IV. Mitteilung behandeltem System Tripalmitin — Tristearin — Stearinsäure die freie Fettsäure, im nunmehr vorliegenden System Palmitinsäure die Mischkrystalle der beiden Ester entmischt, wenngleich in diesem Falle das Entmischungsgebiet ein kleineres zu sein scheint als bei Stearinsäurezusatz.

Im folgenden sei nun über die Versuche zur Ausarbeitung des ternären Systems berichtet.

Experimentelle Versuche über das ternäre System:

Tristearin — Tripalmitin — Palmitinsäure.

Zur Ausarbeitung dieses Systems kamen analog wie bei den früheren Versuchen eine Reihe quasibinärer Systeme zur Untersuchung, indem je eine Reihe von ternären Mischungen untersucht wurden, in denen das Verhältnis je zweier Stoffe konstant war, nur das Verhältnis der konstant zusammengesetzten Mischung und des dritten Stoffes variierte.

Diagramme, welche die Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig solcher Mischungen darstellen, entsprechen ebenen Schnitten der T_1x -Raumfigur, die senkrecht zur Konzentrationsfläche sind und durch je einen Eckpunkt des Konzentrationsdreieckes gehen. Es wurden in diesem System die folgenden quasibinären Systeme untersucht.

Konstantes Verhältnis	Tristearin	8.5			Fig. 1 und Schnitt $II_3 T_p$ in Fig. 16.
	Palmitinsäure	91.5			
	Tristearin	25			Fig. 2 und Schnitt $II_6 T_p$ in Fig. 16.
	Palmitinsäure	75			
	Tristearin	41.5	bei steigendem Tripalmitin-	zusatz, entsprechend	Fig. 3 und Schnitt $II_5 T_p$ in Fig. 16.
	Palmitinsäure	58.5			
	Tristearin	66.7			
	Palmitinsäure	33.3			
	Tristearin	58.5			Fig. 4 und Schnitt $II_1 T_p$ in Fig. 16.
	Palmitinsäure	41.5			
	Tristearin	83			
	Palmitinsäure	17			
	Tripalmitin	95	bei steigendem Tristearin-	zusatz, entsprechend	Fig. 5 und Schnitt $II_2 T_p$ in Fig. 16.
	Palmitinsäure	5			
	Tripalmitin	80			
	Palmitinsäure	20			
	Tripalmitin	60			
	Palmitinsäure	40			
	Tripalmitin	40			
	Palmitinsäure	60			
	Tripalmitin	5			Fig. 6 und Schnitt $II_4 T_p$ in Fig. 16.
	Palmitinsäure	95			
	Tripalmitin	8	bei steigendem Palmitinsäure	zusatz, entsprechend	Fig. 7 und Schnitt $I_2 T_s$ in Fig. 16.
	Tristearin	92			
	Tripalmitin	15			
	Tristearin	85			
	Tripalmitin	8			Fig. 8 und Schnitt $I_5 T_s$ in Fig. 16.
	Tristearin	92			
	Tripalmitin	15			
	Tristearin	85			
	Tripalmitin	8			Fig. 9 und Schnitt $I_4 T_s$ in Fig. 16.
	Tristearin	92			
	Tripalmitin	15			
	Tristearin	85			
	Tripalmitin	8			Fig. 10 und Schnitt $I_1 T_s$ in Fig. 16.
	Tristearin	92			
	Tripalmitin	15			
	Tristearin	85			

Wie immer wurden einzelne dieser quasibinären Systeme mit Hilfe der Schnittpunkte mit anderen quasibinären Systemen vervollständigt und sind auch diesmal die für jedes System direkt bestimmten Punkte in dem Diagramm mit \times , die durch Schnittpunktbestimmung ermittelten mit \circ eingetragen.

Die Versuchsergebnisse sind durch die folgenden Tabellen 1 bis 13 wiedergegeben und durch die Diagramme 1 bis 13 graphisch dargestellt, die den entsprechenden erwähnten Schnitten durch das Raummodell entsprechen.

Tabelle 1.

(II₃ T_p) 8·5% Tristearin +
91·5% Palmitinsäure,
Tripalmitinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
87·5	12·5	59·5 59·8	?
76·3	23·7	58·5 58·7	?
66·6	33·4	57·5 57·6	43·4
58·3	41·7	55·7 55·5	44·8
51·2	48·8	54·0 53·7	46·0

Tabelle 2.

(II₆ T_p) 75% Palmitinsäure +
25% Tristearin,
Tripalmitinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
93·0	7·0	56·6 56·5	?
83·4	16·6	55·8 56·0	45·5 45·9
72·8	27·2	54·0 54·7	46·0 46·5
63·6	36·4	51·6 52·5	46·0 46·5
54·9	45·1	50·3 50·9	46·9 47·0

Tabelle 3.

(II₅ T_p) 58·5% Palmitinsäure +
41·5% Tristearin,
Tripalmitinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
90·3	9·7	54·0 54·7	54·0 54·2
85·3	14·7	53·0 53·2	50·2 50·7
73·2	26·8	50·2 50·0	47·5 47·0
61·5	38·5	47·6 48·1	46·5 46·0

Tabelle 4.

(II₁ T_p) 33·3% Palmitinsäure +
66·7% Tristearin,
Tripalmitinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
87·9	12·1	49·2 49·5	(48·1)?
75·0	25·0	47·5 47·6	47·0
61·3	38·7	49·6	45·5 bis 45·0
47·4	52·6	46·0	45·0 bis 45·5

Tabelle 5.

(II₂ T_p) 41·5% Palmitinsäure +
58·5% Tristearin,
Tripalmitinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
88·0	12·0	56·2 56·5	nicht beobachtet
76·5	23·5	48·1 48·1	
61·8	38·2	49·1	

Tabelle 6.

(II₁ T_p) 83% Tristearin +
17% Palmitinsäure,
Tripalmitinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
91·7	8·3	52·7 51·9	nicht beobachtet
80·5	19·5	50·2 50·0	
67·4	32·6	51·2 50·9	
56·0	44·0	49·5 50·8	

Tabelle 7.

(I₂ T_s) 50% Palmitinsäure +
95% Tripalmitin,
Tristearinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
100·0	0	60·1	nicht beobachtet
85·8	14·2	48·2 48·5	
71·3	28·7	48·6 48·4	
56·9	43·1	52·0 53·0	
45·8	54·2	55·2 55·3	

Tabelle 8.

(I₅ T_s) 20% Palmitinsäure +
80% Tripalmitin,
Tristearinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
94·8	5·2	50·0	46·0
83·5	16·5	43·0 43·7	42·5 42·5
80·6	19·4	44·0 44·5	43·3 42·9
72·8	27·2	44·8 45·5	42·0 42·1
64·1	35·9	47·0 47·0	45·1 45·5
55·5	44·5	49·5	44·0

Tabelle 9.

(I₄T₈) 40% Palmitinsäure +
60% Tripalmitin,
Tristearinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
100·0	0·0	53·4	—
86·3	13·7	48·0 48·5	47·0 47·0
72·2	27·8	47·0 47·4	45·0?
58·0	42·0	50·5 50·0	47·3 47·8

Tabelle 10.

(I₁T) 60% Palmitinsäure +
40% Tripalmitin,
Tristearinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
100·0	0	56·0	—
86·0	14·0	54·5 55·0	45·3 45·8
71·6	28·4	51·4 51·7	46·7 46·8

Tabelle 11.

(I₃T₈) 95% Palmitinsäure +
5% Tripalmitin,
Tristearinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
100·0	0	60·6	—
93·0	7·0	59·3 59·6	?
84·4	15·6	58·9 58·7	?
74·2	25·8	57·7 57·5	?
64·8	35·2	56·6	51·0?

Tabelle 12.

(III₂P) 92% Tristearin +
8% Tripalmitin,
Palmitinsäurezusatz.

Prozent Mischung	Prozent Pal- mitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
94·3	5·7	51·0 51·0	—
87·6	12·4	53·0 53·7	—
79·6	20·4	51·0 51·2	49·9 49·8
69·3	30·7	51·0 51·5	48·0 47·6
59·4	40·6	55·9 55·2	—
50·0	50·0	55·7 55·3	—

Tabelle 13.

(III₃P) 85⁰/₁₀ Tristearin + 15⁰/₁₀ Tripalmitin, Palmitinsäurezusatz.

Prozent Mischung	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
94·3	5·7	49	?
87·6	12·4	52·9	?
79·2	20·8	49·9	?
69·3	30·7	49·5	44·3
59·4	40·6	54·9 55·0	?
50·0	50·0	51·6 52·0	?

Im besonderen zur Ausarbeitung der Existenzgrenzen der beiden obigen binären Verbindungen war es von Interesse, die quasibinären Systeme konstanten Verhältnisses $\frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Tristearin}}$ etwa $= \frac{25}{75}$ und $\frac{30}{70}$ mit steigendem Zusatz von Palmitinsäure zu untersuchen. Wir haben diese Systeme nicht direkt untersucht, da die vorhandenen, etwas kostspieligen Ester bereits zur Neige gingen. Allein es lassen sich die entsprechenden Schnitte durch die Raumfigur, die wir mit III'P und III''P bezeichnen wollen, mit ziemlicher Sicherheit aus den quasibinären Systemen der Serien II_nT_p ableiten.

Da dieselben für die Festlegung der eutektischen Linien und der Isothermenlinien im ternären System von Bedeutung sind, so seien beide diesbezüglichen Diagramme in den Fig. 14 und 15 wiedergegeben.

Auf Grund der bisher mitgeteilten Versuche lassen sich die Verhältnisse im ternären System gut übersehen. Wir bedienen uns zur Darstellung der Vertikalprojektion des Raummodells in die Horizontalebene, in der außer den dicken Kurven, welche die Bedeutung eutektischer Kurven haben, einmal die ebenen Schnitte mit gleicher Bezeichnung wie in den Tabellen 1 bis 13

und den t, x Diagrammen 1 bis 15 als auch zur Veranschaulichung des Temperaturganges Isothermen bei 59, 56, 53, 50 und 47° eingetragen sind. Die diesbezügliche Darstellung gibt Fig. 16 wieder.

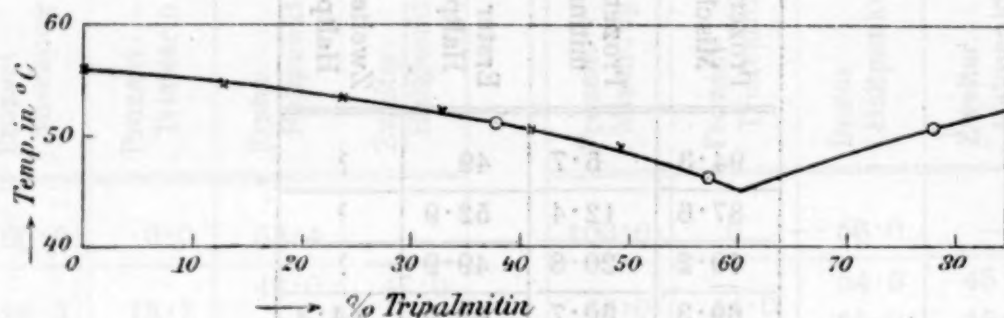


Fig. 1.

$$\text{II}_3: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{8.5}{91.5} + \text{Tripalmitin.}$$

Diskutieren wir nun die Abgrenzung der Existenzfelder an der Hand der einzelnen Diagramme und beginnen mit Systemen von Tristearin—Palmitinsäure mit steigendem Zusatz von Tripalmitin.

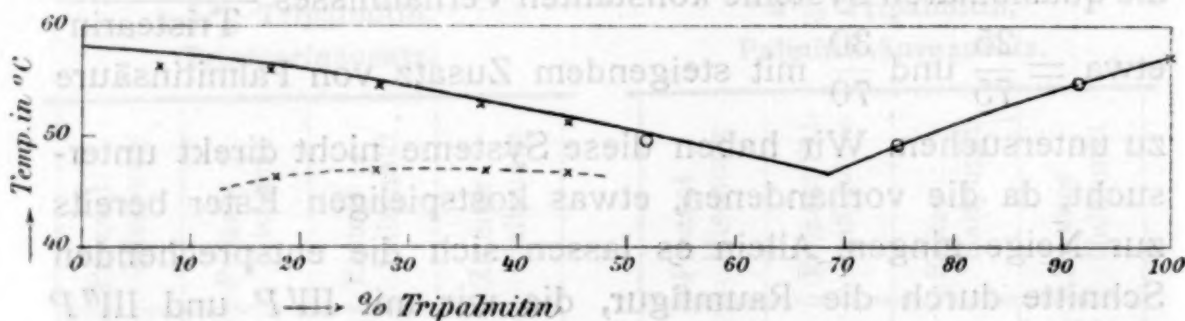


Fig. 2.

$$\text{II}_6: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{25}{75} + \text{Tripalmitin.}$$

Als erstes System kommt hier in Betracht der Schnitt $\text{III}_2 P$ durch die Raumfigur Fig. 12. Bei den diesem Schnitt entsprechenden Konzentrationen sehen wir, daß die Kurve der primären Erstarrung noch zwei Maxima, den beiden erwähnten Verbindungen entsprechend, aufweist, demgemäß drei Minimumpunkte, durch die die binären eutektischen Linien laufen. Das gleiche ist der Fall beim Schnitt $\text{III}_3 P$. Beachtenswert ist, daß die Temperatur bei Tripalmitinzusatz zum binären System

Tristearin—Palmitinsäure zuerst rasch und dann langsam abfällt. Aus den Schnitten III' und III'', die in Fig. 14 und 15 dargestellt erscheinen, geht hervor, daß die tristearinreichere Verbindung bei den diesen Schnitten entsprechenden Konzentration nicht mehr zur Abscheidung kommt, sondern nur mehr

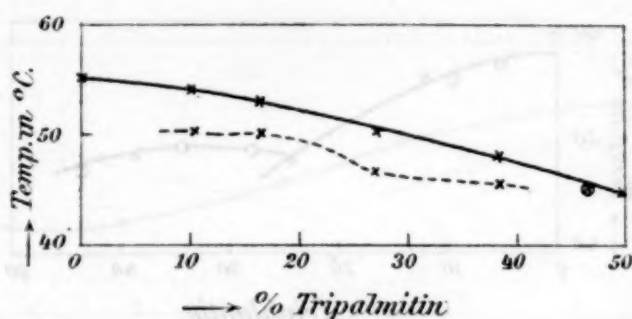


Fig. 3.

$$\Pi_5: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{41.5}{58.5} + \text{Tripalmitin.}$$

die äquimolare Verbindung. Aus diesen vier Schnitten lassen sich mit ziemlicher Sicherheit die Existenzfelder der beiden Verbindungen ableiten.

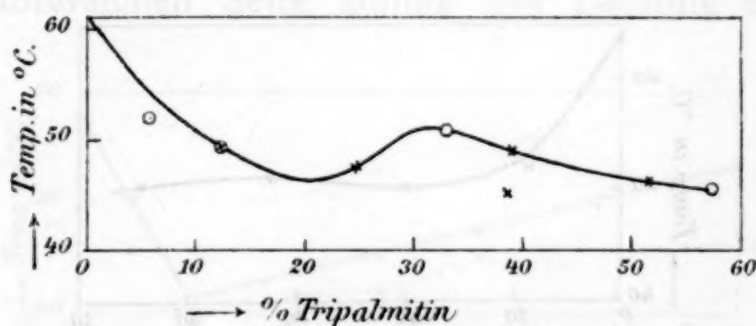


Fig. 4.

$$\Pi_1: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{67}{33} + \text{Tripalmitin.}$$

Was die tristearinreichere Verbindung anlangt, so ist deren Existenzfeld begrenzt durch eine binäre eutektische Kurve, die einmal von einem ganz bei reinem Tristearin liegenden binären Eutektikum T_s in Fig. 16 zunächst durch ein Temperaturminimum bei 49° , dann durch ein Maximum bei 50° einen nonvarianten Gleichgewichtspunkt bei zirka $44^\circ U_1$ zuläuft, in dem mit Schmelze drei feste Stoffe, Mischkristalle der beiden Ester und die beiden Verbindungen, im Gleichgewicht sind

(beziehungsweise wenn wir, wie in unserer III. Mitteilung hervorgehoben, die Annahme von festen Lösungen beider Verbindungen machen, die beiden Verbindungen entsprechenden Mischkrystallarten). Die äquimolare Verbindung wird begrenzt durch die eutektische Linie UU_1 , die dem Gleichgewicht der

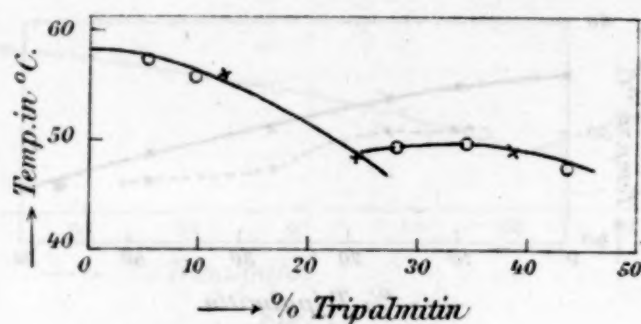


Fig. 5.

$$\Pi_2: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{58}{42} + \text{Tripalmitin.}$$

beiden binären Verbindungen, beziehungsweise deren Mischkrystallarten entspricht, stetig fällt und im nonvarianten Gleichgewichtspunkt U_1 ihren tiefsten Temperaturpunkt aufweist.

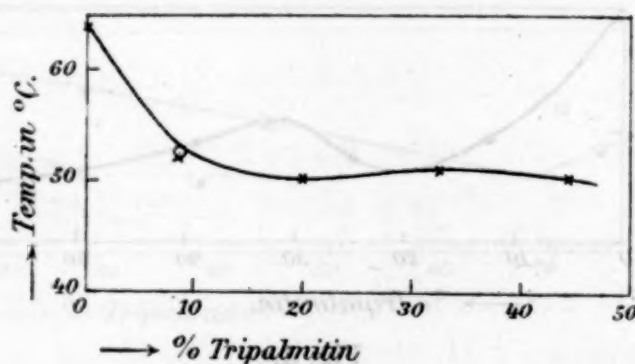


Fig. 6.

$$\Pi_4: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{17}{83} + \text{Tripalmitin.}$$

Von U_1 steigt die eutektische Linie U_1E_3 , die dem Gleichgewicht der äquimolaren Verbindung mit den Mischkrystallen der beiden Ester entspricht, zum nonvarianten Gleichgewichtspunkt E_3 bei zirka 49° an, wo gleichzeitig Palmitinsäure als Bodenkörper vorliegt. In diesem Punkte mündet auch die von E_1 aus fallende eutektische Kurve E_1E_3 , die dem Gleichgewicht der äquimolaren Verbindung mit Palmitinsäure und Schmelze

entspricht. Bei der Betrachtung der so durch die Kurve $T_s U_1 U$, beziehungsweise $UU_1 E_3 E_1$ abgegrenzten Existenzgebiete fällt auf, daß sich diese Existenzgebiete, besonders das der tristearinreicheren Verbindung, stark nach der palmitinsäurereichen Seite verschieben, so daß die Kurve UU_1 in ihrem

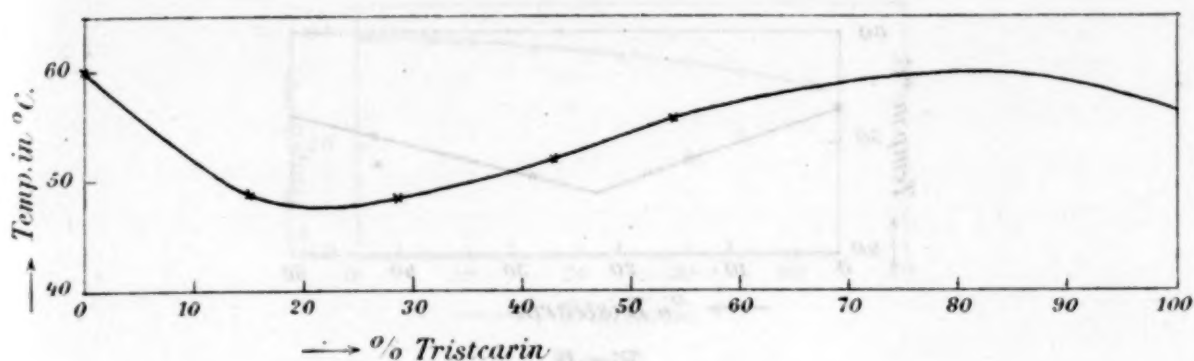


Fig. 7.

$$I_2: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{95}{5} + \text{Tristearin.}$$

mittleren Teile den Charakter einer Umwandlungslinie annimmt. Diese starke Verschiebung des Maximums von der palmitinsäurereichen Seite könnte ihre Deutung auch darin

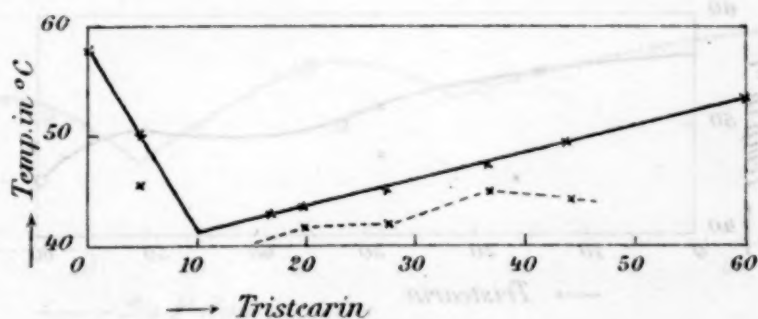


Fig. 8.

$$I_3: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{80}{20} + \text{Tristearin.}$$

finden, daß eben im binären System Palmitinsäure—Tristearin längs der beiden durch Maxima gehende Kurventeile der binären Diagramme, wie schon in der III. Mitteilung angedeutet, nicht reine Verbindungen, sondern feste Lösungen zweier oder auch mehrerer Verbindungen vorliegen. Beim Übergang in das ternäre System verschiebt sich das Maximum nach der palmitinsäurereichen Seite, d. h. es supponieren die palmitinsäurereichen

Verbindungen. Hierfür würde auch der Umstand sprechen, daß in diesem Konzentrationsgebiete die sekundären Haltpunkte nur selten zum Ausdruck kommen.

Wie dem aber immer sei, besteht unsere Beobachtung zu Recht, daß im bisher diskutierten Konzentrationsgebiet zwei

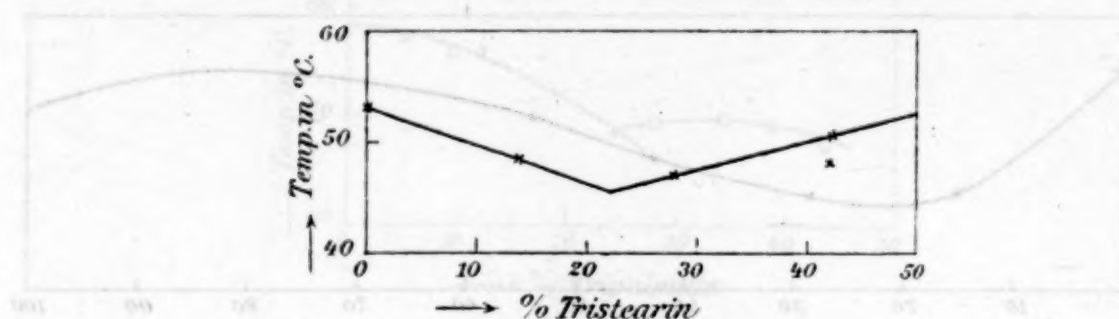


Fig. 9.

$$I_4: \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Tripalmitin}} = \frac{40}{60} + \text{Tristearin.}$$

Existenzfelder mit der angegebenen Umgrenzung vorliegen, in denen mindestens zwei besondere verschiedene Krystallarten primär zur Abscheidung kommen, die zwei binären Verbin-

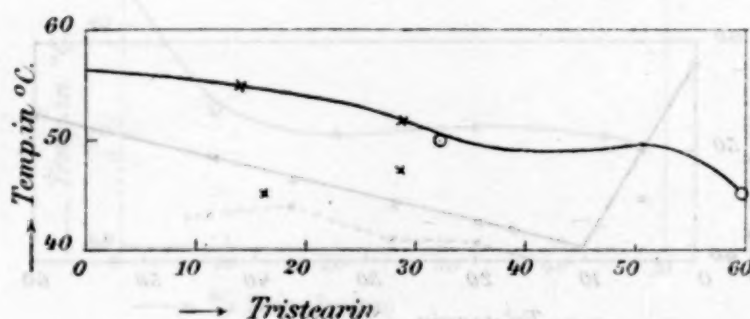


Fig. 10.

$$I_1: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{40}{60} + \text{Tristearin.}$$

dungen, beziehungsweise deren Mischkrystallen entsprechen.

Zur Festlegung des Existenzgebietes der reinen Palmitinsäure dienten zunächst die Schnitte II₅, II₆, II₃ und I₁ (Fig. 3, 2, 1 und 10).

Wenn die Mischkrystalle der beiden Ester im gesamten ternären System als solche fortbestehen, so wäre eine binäre eutektische Linie zwischen Punkt E₃ und dem binären Eutek-

tikum E_2 (zwischen Tripalmitin und Palmitinsäure bei 50% Palmitinsäure und 54°) zu erwarten gewesen.

Die Minimumpunkte in den Schnitten lagen aber so weit ab im tripalmitinreichen Gebiet, daß sich eine stetige Kurve zwischen E_2 und E_3 nicht ziehen läßt. Vielmehr verlaufen von E_2

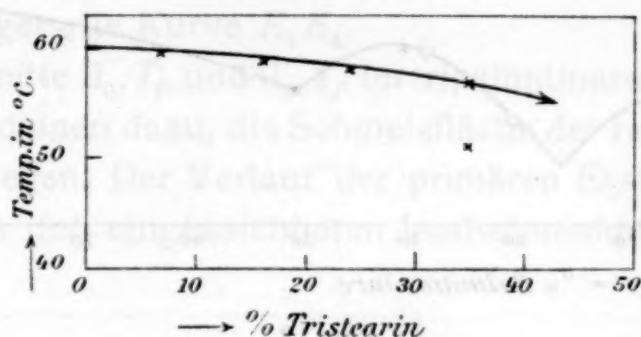


Fig. 11.

$$I_3: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{5}{95} + \text{Tristearin.}$$

aus durch die Minimumpunkte der Schnitte II_3 und II_6 , beziehungsweise von E_3 aus durch den Minimumpunkt der Schnitte $I_4 T_s$ und $I_5 T_s$ zwei eutektische Kurven, die sich im

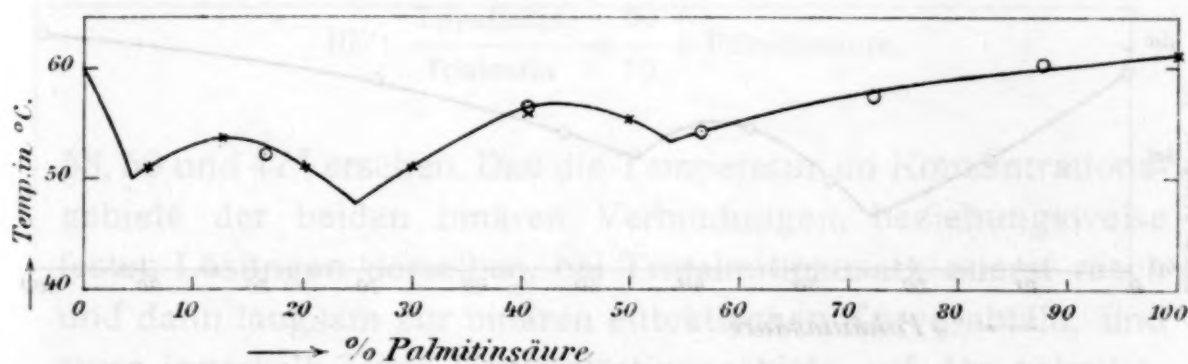


Fig. 12.

$$III_2: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Tristearin}} = \frac{5}{95} + \text{Palmitinsäure.}$$

Punkte E_4 schneiden. Dieser tiefste Temperaturpunkt entspricht nahe dem Schnitt $I_5 T_r$ (Fig. 8) und einer Temperatur von 42° . Diese Ausbildung eines ternären Eutektikums auf der tripalmitinreichen Seite deutet darauf hin, daß eine Entmischung der festen Lösung der beiden Ester innerhalb des ternären Gebietes eintreten muß, ähnlich wie wir es im ternären System Tripalmitin—Tristearin—Stearinsäure beobachtet haben. Schnitt

$I_2 T_r$ (Fig. 7) des Systems, das in der Nähe des binären Systems der beiden Ester liegt, zeigt noch keinen scharfen Schnitt zweier Kurven, sondern eine stetig durch ein Minimum verlaufende Kurve M_1 (Fig. 16). In diesem Konzentrationsgebiete

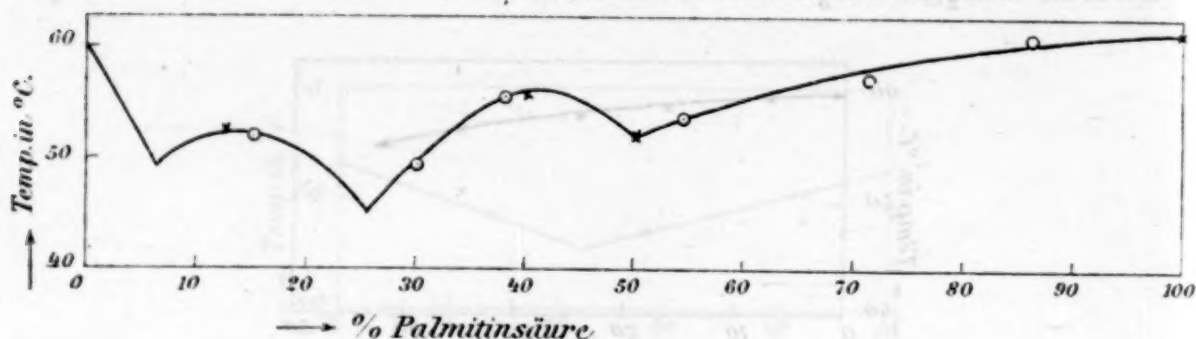


Fig. 13.

$$III_3: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Tristearin}} = \frac{15}{85} + \text{Palmitinsäure.}$$

dürfte also noch keine Entmischung der festen Lösung vorliegen; eine solche tritt erst längs der Kurve $M_1 E_4$ ein. Es ist also, ähnlich wie beim ternären System Tripalmitin—Tri-

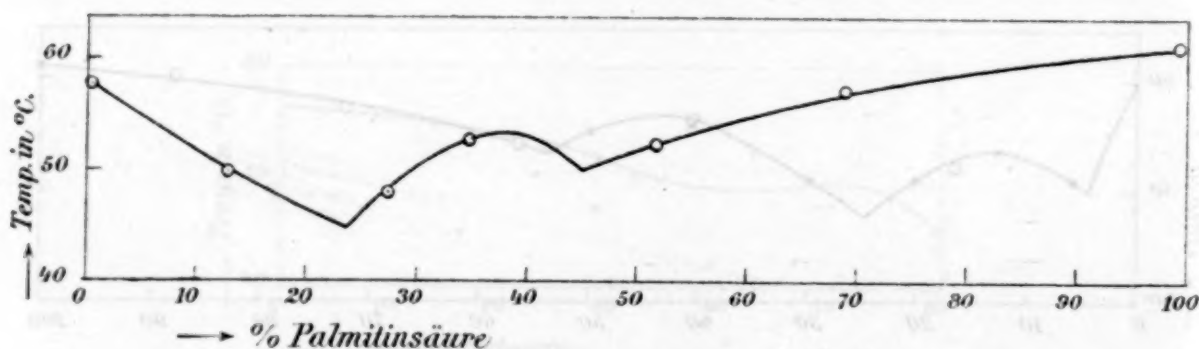


Fig. 14.

$$III': \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Tristearin}} = \frac{25}{75} + \text{Palmitinsäure.}$$

stearin—Stearinsäure das Minimum im binären Diagramm Tripalmitin—Tristearin durch Palmitinsäurezusatz stark nach der tripalmitinreichen Seite verschoben (Kurve MM_1 , Fig. 16). Das Minimum geht bei bestimmtem Palmitinsäuregehalt über in eine eutektische Kurve zwischen den beiden gesättigten Grenzmischkristallen, die dann umbiegt, um in einen ternären eutektischen Punkt E_4 zu münden, in dem Gleichgewicht der

beiden gesättigten Grenzmischkristalle neben reiner Palmitinsäure mit Schmelze vorliegt.

Die Grenzen der Entmischung genau festzustellen, ist kaum möglich. Nach dem Verhalten des gesamten Systems dürfte die Entmischungskurve von einem Punkte der Kurve M_1E_4 in einem nahe den Isothermen bei 47° entsprechenden Kurvenzug verlaufen gegen die Kurve E_3E_4 .

Die Schnitte II_6, T_p und II_3, T_p im tripalmitinarmen Teil sowie Schnitt I_1, T_s dienen dazu, die Schmelzfläche der reinen Palmitinsäure festzulegen. Der Verlauf der primären Erstarrungsfläche läßt sich aus den eingezeichneten Isothermenlinien bei 59, 56,

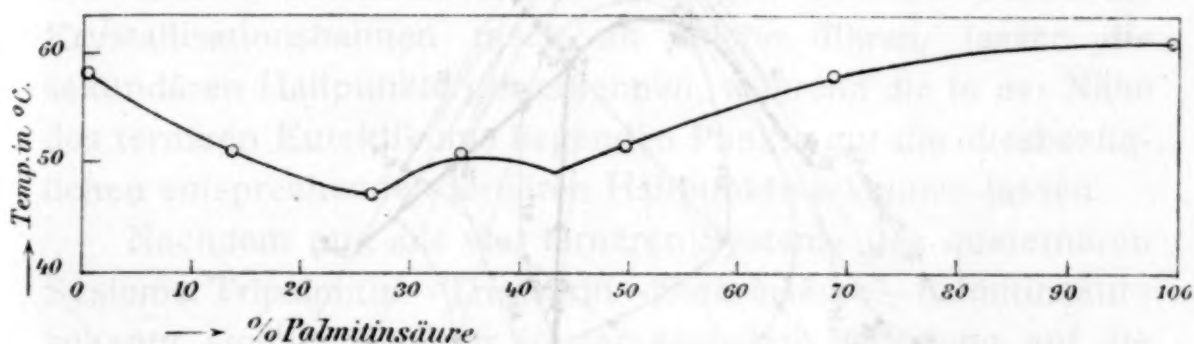


Fig. 15.

$$III'': \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Tristearin}} = \frac{30}{70} + \text{Palmitinsäure.}$$

53, 50 und 47° erscheinen. Daß die Temperatur im Konzentrationsgebiete der beiden binären Verbindungen, beziehungsweise festen Lösungen derselben, bei Tripalmitinzusatz zuerst rasch und dann langsam zur binären eutektischen Kurve abfällt, und zwar innerhalb jener Konzentrationsgebiete auf der palmitinsäurereichen Seite langsamer, wurde bereits erwähnt.

Das Maximum im binären System Tripalmitin—Tristearin bei zirka 10% Tripalmitin bedingt natürlich auch im ternären System das Auftreten eines Maximums, das sich weiter wie eine Zunge bis zur binären eutektischen Kurve E_3E_4 erstreckt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die Mischkristalle der beiden Ester in besagtem Konzentrationsgebiet fortbestehen. Zwischen diesen drei Kuppen im ternären System verläuft die eutektische Kurve $T_sU_1E_3$. Hinter der langgestreckten Kuppe, die durch das Auftreten vom Maximum im binären System

Tripalmitin—Tristearin bedingt ist, erfolgt gegen die tripalmitinreiche Seite ein ganz langsamer Abfall gegen die Kurve MM_1E_4 , beziehungsweise die Kurve E_3E_4 .

Vom reinen Tripalmitin fällt die Temperatur ungemein rasch ab gegen die Kurve MM_1E_4 , beziehungsweise E_2E_4 , wobei der Abfall immer rascher erfolgt, je weiter die Konzen-

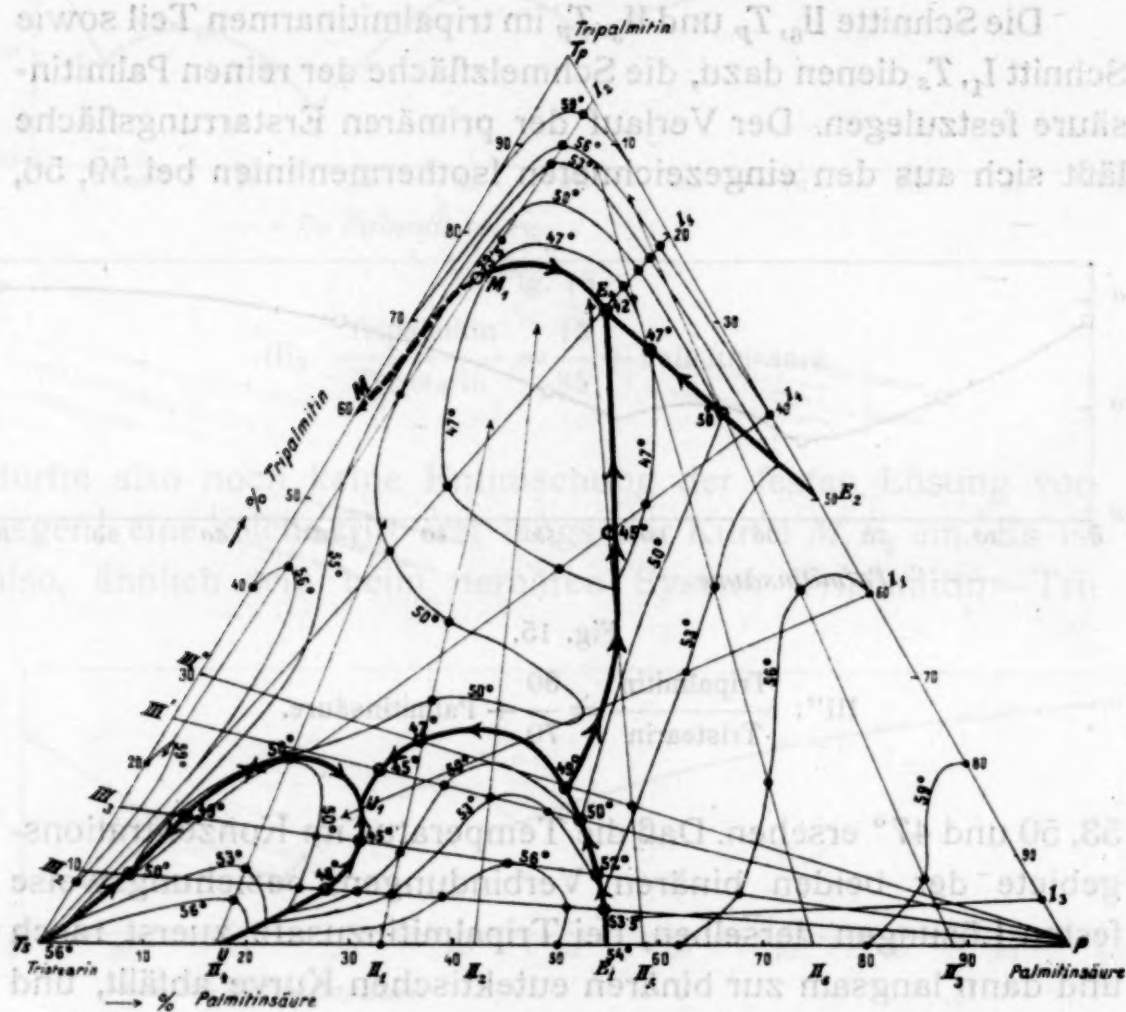


Fig. 16.

tration von dem binären System abliegt, was aus dem konvexen Verlauf der Isothermen hervorgeht.

Es erübrigt noch die Diskussion des Temperaturabfalles der Schmelzfläche von reiner Palmitinsäure.

Das Verhalten ist ganz analog dem Verhalten der Erstarrungsfläche von Stearinsäure im ternären System mit beiden Estern. Der Temperaturabfall erfolgt gegen die binären eutektischen Kurven E_4E_2 und $E_4E_3E_1$, wobei auch hier der Temperaturabfall auf der Tripalmitin-reicheren Seite langsamer erfolgt

(konkaver Verlauf der Isothermen) als auf der Tristearin-reichen Seite (konvexer Verlauf der Isothermen).

Zum Schlusse möge noch kurz der Beobachtung über die sekundäre und ternäre Krystallisation gedacht werden.

Wie in der früheren Mitteilung hervorgehoben wurde, ist die Differenzierung der Haltpunkte primärer, sekundärer und tertiärer Krystallisation ziemlich schwer, besonders dort, wo zwei oder drei der Temperatur einander sehr nahe liegen.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Differenzierung leicht ist, wenn die einzelnen Punkte eine größere Temperaturvariation zeigen. Mischungen solcher Konzentrationen, die nahe den binären eutektischen Kurven liegen oder bei denen die Krystallisationsbahnen rasch an solche führen, lassen die sekundären Haltpunkte gut erkennen, während die in der Nähe des ternären Eutektikums liegenden Punkte gut die diesbezüglichen entsprechenden tertiären Haltpunkte erkennen lassen.

Nachdem nun alle vier ternären Systeme des quaternären Systems: Tripalmitin—Tristearin—Stearinsäure—Palmitinsäure bekannt sind, wollen wir in der nächsten Mitteilung auf die Diskussion des quaternären Systems übergehen.

(konstanter Verlauf der Isothermen) als auf der Triphenyl-Phosphor-Triäthylamine-
Seite konstanter Verlauf der Isothermen) und nur eine solche
Zum Schluss möge noch kurz der Beobachtung über die
sekundäre und tertiäre Kristallisation gedacht werden.
Wie in der früheren Mitteilung hervorgehoben wurde, ist
die Differenzierung der Haltpunkte primärer, sekundärer und
tertiärer Kristallisation ziemlich schwer, besonders dort, wo
zwei oder drei der Temperatur einander sehr nahe liegen.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Differenzierung
leicht ist, wenn die einzelnen Punkte eine größere Temperatur-
variation zeigen. Mischungen solcher Konzentrationen, die nahe
den binären eutektischen Kurven liegen oder bei denen die
Kristallisationsabnahme rasch an solche führen, lassen die
sekundären Haltpunkte gut erkennen, während die in der Nähe
des ternären Eutektikums liegenden Punkte auf die diesbezüg-
lichen entsprechenden ternären Haltpunkte erkennen lassen.

Nachdem nun alle vier ternären Systeme des quaternären
Systems: Triphenyl-Phosphor-Triäthylamine-Stearinsäure-Palmitinsäure
bekannt sind, wollen wir in der nächsten Mitteilung auf die
Diskussion des quaternären Systems übergehen.



Fig. 10

Das System besteht aus vier ternären Systemen des quaternären
Systems: Triphenyl-Phosphor-Triäthylamine-Stearinsäure-Palmitinsäure
bekannt sind, wollen wir in der nächsten Mitteilung auf die
Diskussion des quaternären Systems übergehen.

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

LVII.

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 8

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Februar 1914.)

1. Die Einwirkung auf Essigsäureäthylester.

Durch die Untersuchungen von C. Neuberg und L. Karczag¹ und anderen ist festgestellt, daß eine spezifische Radiumempfindlichkeit des Lecithins nicht besteht. So konnten die beiden genannten Forscher bei einer Einwirkungsdauer bis zu vier Tagen bei keinem Lecithinpräparat unter dem Einflusse von Radiumemanation (bis zu $3 \cdot 10^3$ M. E. pro Liter) oder Thorium X² eine Zunahme der Acidität beobachten, die größer gewesen wäre, als sie bei Mischungen von Lecithin mit reinem Wasser eintritt.

Um aber die Frage nach dem Vorhandensein einer etwaigen, wenn auch nur geringen Spaltbarkeit der Ester durch Radiumstrahlen überhaupt beantworten zu können, waren natürlich Versuche mit einem so leicht zersetzlichen Körper wie Lecithin ganz ungeeignet.

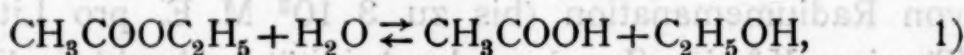
Ich setzte daher, um diese Frage entscheiden zu können, einen sehr viel einfacheren, ungleich stabileren Ester, das Äthylacetat, dem Einfluß der Radiumstrahlen aus.

¹ Radium in Biologie und Heilkunde, Bd. II, 116 (1913).

² Angegeben von Neuberg und Karczag als bis zu $9 \cdot 10^6$ M. E. Diese Einheit ist für feste Substanzen nicht verwendbar und vermutlich gemeint, daß die α -Strahlung in dünner Schicht $9 \cdot 10^3$ E. St. E. geliefert hatte.

Diese Versuche sollen nachstehend beschrieben werden. Über Chlorcalcium getrocknetes und destilliertes Äthylacetat, das die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.89267$ zeigte und kaum merkliche Spuren freier Essigsäure enthielt, da 5 cm^3 mit 0.02 cm^3 , 10 cm^3 mit 0.03 cm^3 0.074 normaler alkoholischer Lauge und Phenolphthalein versetzt, bereits deutliche Rötung gaben, wurde einmal für sich, einmal mit je einem Mol (18 g) Wasser und Äthylalkohol¹ (46 g) auf ein Mol Ester (88 g) gemischt, in mit eingeriebenen Glasstopfen versehenen gedämpften Jenenser Erlenmeyerkolben mit und ohne Radiumpräparat² in der Radiumkammer des Institutsellers aufbewahrt. Außerdem wurden — vollkommen geschützt vor jeder Beeinflussung durch die Strahlen radioaktiver Körper — in einem auf 25° eingestellten Thermostaten in einem Arbeitszimmer des Institutes noch einige Blindversuche mit der obigen Ester-Wasser-Alkoholmischung ausgeführt, wobei im voraus kleine, wechselnde Mengen reiner Essigsäure hinzugefügt worden waren.

Betrachten wir zunächst den Fall, wo ursprünglich äquivalente Mengen Ester, Alkohol und Wasser zugegen waren, so erhalten wir für den Vorgang



wenn wir mit e, w, b die Anfangskonzentrationen von Ester, Wasser und Alkohol in Molen im Liter, mit x die pro Liter zur Zeit t entstandenen Mole Essigsäure bezeichnen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(e-x)(w-x) - k_2(b+x) \cdot x. \quad 2)$$

Nun sind in einer Mischung von je einem Grammolekül Ester, Wasser und Alkohol pro Liter rund sechs Grammoleküle von jedem dieser drei Bestandteile vorhanden; da es sich nun

¹ Der Ester allein ohne Alkoholzusatz wäre nicht imstande, obige Wassermenge zu lösen.

² Die in Eproutetten eingeschmolzenen Originalfläschchen mit den Radiumpräparaten standen wieder wie bei allen meinen bisherigen Versuchen in der Flüssigkeit.

hier, wie ich gleich vorausschicken will, nur um sehr geringe Umsätze handelt — das Maximum der entstandenen Essigsäure betrug nur 0·08 Mole pro Liter —, so kann man die x neben den e , w , b vernachlässigen und außerdem, da, wie aus der Lage des Gleichgewichtes bekannt ist, k_2 nur viermal so groß als k_1 ist, das zweite Glied weglassen, also die Wiederveresterung unberücksichtigt lassen. Daraus würde sich die Folge ergeben, daß im untersuchten Reaktionsbereich die Geschwindigkeit der Verseifung konstant bleiben müßte.

Da aber die Verseifungsgeschwindigkeit bekanntlich durch Säuren erhöht wird, so muß dies auch durch die bei der Reaktion entstehende Essigsäure eintreten. Nehmen wir zunächst an, es wären für diese Beschleunigung nur die Wasserstoffionen¹ der letzteren maßgebend, so ergibt sich im vorliegenden Falle, wenn α den Dissoziationsgrad der Essigsäure darstellt:

$$\frac{dx}{dt} = k \alpha x. \quad (3)$$

Das α ist aber ebenfalls eine Funktion von x , und zwar ist bekanntlich

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K, \quad (4)$$

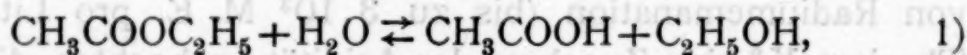
wobei v , das Molarvolumen, gleich $1/x$ ist.

Für Essigsäure in wässriger Lösung beträgt, wenn man v in Litern ausdrückt, für 25° diese Dissoziationskonstante $K = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$. Daraus folgt, daß für die bei den Einzeltitrationen festgestellten Essigsäurekonzentrationen die α in wässriger Lösung beim Blindversuche der Tabelle II nur zwischen 0·05 und 0·15, beim Radiumversuche nur zwischen 0·018 und 0·05 schwanken würden. Es sind also schon in wässriger Lösung die α klein gegen 1 und in noch weit höherem Maße wird dies bei der vorliegenden Mischung von Ester, Alkohol und Wasser, die an letzterem nur zirka zehn Volumprocente enthält,

¹ Die Verseifung durch die Hydroxylionen des Wassers kommt schon bei den Säurekonzentrationen der ersten Bestimmungen der Blindversuche nicht mehr in Betracht. Vgl. Wijs, Zeitschr. f. Phys. Ch., 12, 514 (1893).

Diese Versuche sollen nachstehend beschrieben werden. Über Chlorcalcium getrocknetes und destilliertes Äthylacetat, das die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.89267$ zeigte und kaum merkliche Spuren freier Essigsäure enthielt, da 5 cm^3 mit 0.02 cm^3 , 10 cm^3 mit 0.03 cm^3 0.074 normaler alkoholischer Lauge und Phenolphthalein versetzt, bereits deutliche Rötung gaben, wurde einmal für sich, einmal mit je einem Mol (18 g) Wasser und Äthylalkohol¹ (46 g) auf ein Mol Ester (88 g) gemischt, in mit eingeriebenen Glasstopfen versehenen gedämpften Jenenser Erlenmeyerkolben mit und ohne Radiumpräparat² in der Radiumkammer des Institutskellers aufbewahrt. Außerdem wurden — vollkommen geschützt vor jeder Beeinflussung durch die Strahlen radioaktiver Körper — in einem auf 25° eingestellten Thermostaten in einem Arbeitszimmer des Institutes noch einige Blindversuche mit der obigen Ester-Wasser-Alkoholmischung ausgeführt, wobei im voraus kleine, wechselnde Mengen reiner Essigsäure hinzugefügt worden waren.

Betrachten wir zunächst den Fall, wo ursprünglich äquivalente Mengen Ester, Alkohol und Wasser zugegen waren, so erhalten wir für den Vorgang



wenn wir mit e , w , b die Anfangskonzentrationen von Ester, Wasser und Alkohol in Molen im Liter, mit x die pro Liter zur Zeit t entstandenen Mole Essigsäure bezeichnen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(e-x)(w-x) - k_2(b+x) \cdot x. \quad 2)$$

Nun sind in einer Mischung von je einem Grammolekül Ester, Wasser und Alkohol pro Liter rund sechs Grammoleküle von jedem dieser drei Bestandteile vorhanden; da es sich nun

¹ Der Ester allein ohne Alkoholzusatz wäre nicht imstande, obige Wassermenge zu lösen.

² Die in Eproutetten eingeschmolzenen Originalfläschchen mit den Radiumpräparaten standen wieder wie bei allen meinen bisherigen Versuchen in der Flüssigkeit.

hier, wie ich gleich vorausschicken will, nur um sehr geringe Umsätze handelt — das Maximum der entstandenen Essigsäure betrug nur 0·08 Mole pro Liter —, so kann man die x neben den e , w , b vernachlässigen und außerdem, da, wie aus der Lage des Gleichgewichtes bekannt ist, k_2 nur viermal so groß als k_1 ist, das zweite Glied weglassen, also die Wiederveresterung unberücksichtigt lassen. Daraus würde sich die Folge ergeben, daß im untersuchten Reaktionsbereich die Geschwindigkeit der Verseifung konstant bleiben müßte.

Da aber die Verseifungsgeschwindigkeit bekanntlich durch Säuren erhöht wird, so muß dies auch durch die bei der Reaktion entstehende Essigsäure eintreten. Nehmen wir zunächst an, es wären für diese Beschleunigung nur die Wasserstoffionen¹ der letzteren maßgebend, so ergibt sich im vorliegenden Falle, wenn α den Dissoziationsgrad der Essigsäure darstellt:

$$\frac{dx}{dt} = k \alpha x. \quad 3)$$

Das α ist aber ebenfalls eine Funktion von x , und zwar ist bekanntlich

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K, \quad 4)$$

wobei v , das Molarvolumen, gleich $1/x$ ist.

Für Essigsäure in wässriger Lösung beträgt, wenn man v in Litern ausdrückt, für 25° diese Dissoziationskonstante $K = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$. Daraus folgt, daß für die bei den Einzeltitrationen festgestellten Essigsäurekonzentrationen die α in wässriger Lösung beim Blindversuche der Tabelle II nur zwischen 0·05 und 0·15, beim Radiumversuche nur zwischen 0·018 und 0·05 schwanken würden. Es sind also schon in wässriger Lösung die α klein gegen 1 und in noch weit höherem Maße wird dies bei der vorliegenden Mischung von Ester, Alkohol und Wasser, die an letzterem nur zirka zehn Volumprocente enthält,

¹ Die Verseifung durch die Hydroxylionen des Wassers kommt schon bei den Säurekonzentrationen der ersten Bestimmungen der Blindversuche nicht mehr in Betracht. Vgl. Wijs, Zeitschr. f. Phys. Ch., 12, 514 (1893).

der Fall sein. Somit kann man α neben 1 vernachlässigen und erhält

$$\alpha = \sqrt{Kv} = \sqrt{\frac{K}{x}}. \quad 5)$$

Die Gleichung 3) geht daher, wenn wir setzen

$$k \cdot \sqrt{K} = k_v \quad 6)$$

über in

$$\frac{dx}{dt} = k_v \sqrt{x}. \quad 7)$$

Durch Integration dieser letzteren Gleichung zwischen den Grenzen 0 und t erhalten wir, wenn wir für $t=0$ $x=x_0$ setzen:

$$k_v = 2 \cdot \frac{\sqrt{x} - \sqrt{x_0}}{t} \quad 8)$$

Macht man dagegen die Annahme, daß die jeweilige Verseifungsgeschwindigkeit der Konzentration der entstandenen Essigsäure überhaupt, nicht bloß der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist, so erhält man

$$\frac{dx}{dt} = k_l \cdot x. \quad 9)$$

Durch Integration zwischen den Grenzen 0 und x erhält man, wenn für $t=0$ $x=x_0$ wird:

$$k_l = \frac{1}{t} \ln \frac{x}{x_0}. \quad 10)$$

In den folgenden Tabellen sind nun sowohl die aus Gleichung 8) sich ergebenden k_v als auch die k_l der Gleichung 10) angeführt. Weiter ist in den genannten Tabellen unter cm^3 der Laugenverbrauch für die nach t Stunden herauspipettierte Mischungsmenge angegeben, unter x die danach entstandene Säure in Molen pro Liter, unter $\frac{x}{t} \cdot 10^7$ die pro Stunde und 10^7 Liter entstandene Anzahl Säuremole, unter V das Verhältnis dieser Zahl beim Radiumversuche zu der bei

dem gleichzeitig in der Radiumkammer ausgeführten Blindversuch ermittelten, während schließlich unter k_{nn} und k_{ln} die nach den Gleichungen

$$k_{nn} = 2 \frac{\sqrt{x_n} - \sqrt{x_{n-1}}}{t_n - t_{n-1}} \quad (11)$$

und

$$k_{ln} = \frac{1}{t_n - t_{n-1}} \ln \frac{x_n}{x_{n-1}} \quad (12)$$

zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Bestimmungen berechneten »Konstanten« mitgeteilt werden.

Tabelle I.

Das Radiumpräparat Nr. 39, enthaltend 32·2 mg Radiummetall in 392·5 mg Radiumbariumchlorid, befindet sich in ursprünglich 110 cm³ einer Mischung aus je einem Mol CH₃COOC₂H₅,¹ H₂O und C₂H₅OH; je 10·04 cm³ Mischung werden mit 0·07395 normaler alkoholischer Lauge titriert.

<i>t</i>	Temperatur	cm ³	<i>x</i>	$\frac{x}{t} \cdot 10^7$	<i>V</i>	$k_n \cdot 10^6$	$k_{nn} \cdot 10^6$	$k_l \cdot 10^4$	$k_{ln} \cdot 10^4$
0	—	0·03	0·0002	—	—	—	—	—	—
695	10°	1·00	0·0074	106	10	200	—	50	—
853	—	1·50	0·0110	130	8·3	210	244	45	25
1055	10·5°	2·15	0·0158	150	8·6	210	208	41	18
1247	—	3·16	0·0233	187	8·3	222	280	37	20
1294	—	3·40	0·0250	194	8·3	222	264	36	16
Nach <i>t</i> = 1294 Radiumpräparat entfernt; Versuch als Blindversuch in der Radiumkammer fortgesetzt									
1440	14°	4·27	0·0315	218	8·5	226	262	34	16
1607	13·5°	5·35	0·0394	245	8·4	228	254	32	14
1780	14°	6·60	0·0486	273	8·4	230	248	30	12
1943	14°	7·38	0·0544	280	8·2	222	128	29	9

¹ Wie beim Versuche der Tabelle VI.

Tabelle II.

In der Radiumkammer gleichzeitig mit dem Versuche der Tabelle I begonnener Blindversuch; Mischung und Titrationen wie bei Tabelle I.

t	Temperatur	cm^3	x	$\frac{x}{t} \cdot 10^7$	$k_w \cdot 10^6$	$k_{wn} \cdot 10^6$	$k_l \cdot 10^4$	$k_{ln} \cdot 10^4$
0	—	0.03	0.0002	—	—	—	—	—
695	—	0.10	0.0007	11	36	—	17	—
853	10°	0.18	0.0013	16	50	118	21	37
1055	10.5°	0.25	0.0018	18	52	64	20	16
1247	—	0.38	0.0028	22.5	61	100	20	22
1294	—	0.41	0.0030	23	62	90	20	16
1440	14°	0.50	0.0037	26	64	78	19	14
1607	13.5°	0.64	0.0047	29	66	96	19	15
1780	14°	0.79	0.0058	33	69	88	18	12
1943	14°	0.90	0.0066	34	68	62	18	8

Tabelle III.

Im Arbeitsraum im Thermostaten bei 25° ausgeführter Blindversuch. Es werden je 10.04 cm^3 einer Mischung aus 88 g Äthylacetat, 18 g Wasser, 46 g Äthylalkohol und etwas Essigsäure mit 0.07797 normaler Barytlauge titriert. Das Äthylacetat war aus dem käuflichen durch fraktionierte Destillation, aber ohne Trocknung gewonnen worden und zeigte die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.89406$.

t	cm^3	x	$\frac{x-x_0}{t} \cdot 10^7$	$k_w \cdot 10^6$	$k_l \cdot 10^4$
0	0.53	0.0041	—	—	—
145	0.54	0.0042	5	10	—
218.6	0.56	0.0044	11	16	2.5
640	0.60	0.0047	8	13	2.0
746	0.62	0.0048	9	14	2.0
1177	0.66	0.0051	9	13	1.9

Tabelle IV.

Im Arbeitsraum im Thermostaten bei 25° ausgeführter Blindversuch. Es werden je 4·97 cm³ einer Mischung aus 44 g Äthylacetat (wie bei Tabelle III), 9 g Wasser, 23 g Äthylalkohol und etwas Essigsäure mit 0·07105 normaler alkoholischer Lauge titriert.

t	cm ³	x	$\frac{x-x_0}{t} \cdot 10^7$	$k_w \cdot 10^6$	$k_l \cdot 10^4$
0	0·85	0·0121	—	—	—
90	0·84	—	—	—	—
160	0·85	—	—	—	—
450	0·95	0·0136	32	28	2·5
641	0·95	0·0136	22	20	1·7
760	0·96	0·0137	21	18	1·7
1192	0·98	0·0140	16	14	1·2
1792	1·14	0·0163	23	19	1·6
1796	1·16	0·0166	25	21	1·7
2825	1·32	0·0189	24	19	1·6
3183	1·33	0·0190	22	17	1·4

Tabelle V.

Im Arbeitsraum im Thermostaten bei 25° ausgeführter Blindversuch. Es werden je 4·97 cm³ einer mit Essigsäure versetzten Mischung von 44 g Äthylacetat (wie bei Tabelle III), 9 g Wasser und 23 g Äthylalkohol mit 0·07105 normaler alkoholischer Lauge titriert.

t	cm ³	x	$\frac{x-x_0}{t} \cdot 10^7$	$k_w \cdot 10^6$	$k_l \cdot 10^4$
0	3·20	0·0458	—	—	—
73	3·20	—	—	—	—
241	3·25	0·0465	30	13	0·65
432	3·29	0·0471	30	13	0·65
552	3·32	0·0475	31	14	0·67
961	3·40	0·0488	31	14	0·63
1584	3·67	0·0525	42	19	0·87
1944	3·82	0·0546	46	20	0·91
2640	4·23	0·0605	56	24	1·06
2975	4·52	0·0647	64	26	1·16

Aus den bei 25° ausgeführten Blindversuchen der Tabellen III bis V, wo kleine, wechselnde Essigsäuremengen bei Versuchsbeginn zur Säure-Alkohol-Wassermischung zugesetzt wurden, ergibt sich, daß bei den verschiedenen Versuchsreihen die k_n eher noch angenähert übereinstimmen als die k_l . Indessen kann bei den geringen Umsätzen, um die es sich hier handelt, und der dadurch bedingten großen Unsicherheit dieser Werte ein zwingender Schluß auf den Reaktionsverlauf nicht gezogen werden, zumal wenn man berücksichtigt, daß bei all diesen Ableitungen der Umstand vernachlässigt wurde, daß alle Substanzen, um die es sich hier handelt, stark assoziiert sind.

Sieht man von allen theoretischen Erwägungen ab und vergleicht man bloß die pro Stunde gebildete Menge Säure bei einer angenähert gleichen mittleren Konzentration der letzteren, so fällt zunächst auf, daß bei dem in der Radiumkammer bei 10 bis 14° ausgeführten Blindversuche nicht nur keine zwei- bis dreimal geringere Säurebildungsgeschwindigkeit als der betreffende bei 25° ausgeführte Blindversuch (Tabelle III) zeigt, sondern umgekehrt sogar eine etwa viermal größere ermittelt wurde. So sind denn auch die k_n beim ersteren Versuche etwa vier- bis fünfmal größer als beim letzteren.

Dafür bleibt wohl kaum eine andere Erklärung als die Annahme, daß noch eine sehr beträchtliche Beeinflussung durch die γ -Strahlung der sonst noch in der Radiumkammer vorhandenen Präparate stattgefunden hatte.

Vergleicht man den Radiumversuch (Tabelle I) mit dem in der Radiumkammer ausgeführten Blindversuche (Tabelle II), so findet man bei ersterem eine noch sehr viel größere Säurebildungsgeschwindigkeit als bei letzterem. In beiden Fällen nimmt die pro Stunde entstandene Säuremenge beständig zu und ist beim Radiumversuche immer etwa $8\frac{1}{2}$ mal größer als beim »Blindversuche« (Tabelle II). Die k_n sind beim ersteren Versuche etwa viermal größer als beim letzteren und etwa 10 bis 15mal größer als bei den im Arbeitszimmer ausgeführten Blindversuchen.

Auffallend ist, daß das Verhältnis zwischen den Säurebildungsgeschwindigkeiten im Radiumversuch und im Blind-

versuch (Tabelle II) auch nach Entfernung des Radiumpräparates bestehen bleibt. Daß die Entfernung des Präparates zunächst keine merkliche Verringerung des Anwachsens der pro Stunde gebildeten Säuremenge bedingt, ist wohl durch das Ansteigen der Temperatur — leider besteht in der Radiumkammer keine Möglichkeit, letztere konstant zu erhalten — teilweise verursacht. Allerdings sollte man beim Blindversuche zur gleichen Zeit ein stärkeres Anwachsen dieser Säurebildungsgeschwindigkeit erwarten, was sich aber durchaus nicht beobachten läßt. Immerhin zeigt sich nach Entfernung des Radiumpräparates von $t = 1294$ ab beim ursprünglichen Radiumversuche ein Absinken der k_{nn} , nicht aber beim gleichzeitigen Blindversuche (Tabelle II). Bei beiden Versuchen steigen vom Versuchsbeginn ab zunächst die k_n — und natürlich im allgemeinen auch die k_{nn} —, doch würde man mit Rücksicht auf den Umstand, daß auch die Temperatur ansteigt, vielleicht sogar noch einen stärkeren Gang im gleichen Sinne erwarten. Indessen muß man bedenken, daß die bei der Ableitung der k_n benutzte Gleichung bei den in der Radiumkammer ausgeführten Versuchen sicher nicht den Reaktionsverlauf vollkommen wiedergibt. Denn dabei wurde die Voraussetzung gemacht, daß die Verseifungsgeschwindigkeit immer der jeweiligen Wasserstoffionenkonzentration proportional ist, somit müßte sich die Radiumstrahlenwirkung nur auf eine Erhöhung der Wirksamkeit der der Essigsäure entstammenden Wasserstoffionen beschränken, was aber sicher nicht zutrifft. Vielmehr muß man eine direkte Einwirkung der Radiumstrahlen auf den Ester annehmen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird von dem Ansteigen der Versuchstemperatur praktisch unverändert sein, denn der Temperaturkoeffizient durch Radiumstrahlen hervorgerufener Reaktionen ist, wie ich wiederholt zeigen konnte, nur ein sehr geringer, während natürlich die Geschwindigkeit der Verseifung, welche die bei obiger Einwirkung entstandene Säure, beziehungsweise deren Wasserstoffionen bewirken, den normalen Temperaturkoeffizienten haben muß.

In bezug auf die Temperaturangaben wäre zu bemerken, daß bei den Versuchen der Tabellen I und II und den gleich

mitzuteilenden der Tabellen VI und VII nur die Temperaturen des Blindversuches wirklich gemessen wurden. Doch fiel die Temperatur in dem daneben stehenden Gefäße des Radiumversuches damit sicher praktisch zusammen, denn bei den später mitzuteilenden Veresterungsversuchen, wo stets beide Temperaturen gemessen wurden, war beim Radiumversuche stets nur eine um 0.1 bis 0.2° höhere Temperatur — infolge der Wärmeentwicklung des Präparates — zu beobachten als beim gleichzeitig laufenden Blindversuche. Ein derartig kleiner Temperaturunterschied kommt aber bei dem großen Unterschiede in der Säurebildungsgeschwindigkeit hier überhaupt nicht in Betracht.

Nachstehend gebe ich die Versuchsreihen mit reinem Essigsäureäthylester. Die Bedeutung der Buchstaben ist die gleiche wie früher. Auch hier wurden die nach den Gleichungen 8) und 10) berechneten »Konstanten« mitgeteilt, obgleich eine theoretische Begründung für diese Gleichungen hier eigentlich nicht vorhanden sein dürfte. Denn der Ester war ja »getrocknet«, somit die bei Ableitung obiger Gleichungen gemachte Voraussetzung, daß der Wassergehalt als praktisch konstant anzusehen sei, höchstens bei den minimalen Umsätzen des Blindversuches, nicht aber beim Radiumversuche zugetroffen haben kann.¹

¹ Der bei den Versuchen der Tabellen VI und VII verwendete Ester war, wie erwähnt, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert worden; seine Dichte $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}}$ betrug, wie oben bemerkt, 0.89267 , während Young (Dublin Proc., 12, 374 [1910] nach Landolt, IV, p. 151) für 20° 0.9005 , für 40° 0.8762 angibt, woraus durch lineare Intrapolation für 25° sich 0.8944 berechnet. Es zeigte also mein Ester noch ein niedrigeres spezifisches Gewicht als der Young'sche, was gleichfalls gegen das Vorhandensein größerer Wassermengen in dem von mir benutzten Äthylacetat spricht. Der von mir verwendete Ester zeigte nach fraktionierter Destillation, aber ohne Trocknung, die Dichte $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0.89406$; Zusatz von 0.96 Gewichtsprozenten Wasser erhöhte den Wert auf 0.89582 .

Wäre die — wie aus dem früher Mitgeteilten hervorgeht — höchst wahrscheinlich vorhandene Beeinflussung durch die γ -Strahlung sowohl bei dem »Blindversuche« der Tabelle II als auch bei dem der Tabelle VII ausgeschlossen, so könnte man durch Vergleich der im einen und im anderen Falle beobachteten Verseifungsgeschwindigkeit versuchen, den Wassergehalt des bei dem

Tabelle VI.

Das Radiumpräparat »Kopf«, enthaltend 80·5 mg Radiummetall in 118·7 mg Radiumbariumchlorid, befindet sich in ursprünglich 100 cm³ über Chlorcalcium getrockneten und destillierten Äthylacetates von der Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot89267$. Es werden je 4·97 cm³ davon mit 0·07395 normaler alkoholischer Lauge titriert.

<i>t</i>	Temperatur	cm ³	<i>x</i>	$\frac{x}{t} \cdot 10^7$	<i>V</i>	$k_w \cdot 10^6$	$k_{nn} \cdot 10^6$	$k_l \cdot 10^4$	$k_{ln} \cdot 10^4$
0	—	0·02	0·0003	—	—	—	—	—	—
720	—	0·35	0·0052	72	—	153	—	39	—
877	10°	0·51	0·0076	88	52	159	190	37	24
1079	10·5°	0·70	0·0104	97	71	157	148	33	16
1271	—	0·94	0·0140	110	47	159	169	30	15
1464	14°	1·26	0·0187	128	64	164	194	28	15
1631	13·5°	1·49	0·0222	136	—	161	144	26	10
1804	14°	1·87	0·0278	154	—	166	193	25	13
1967	14°	2·07	0·0308	157	52	161	109	24	6
2134	13·5°	2·36	0·0351	165	—	160	143	22	8
4150	—	4·87	0·0725	175	81	122	82	13	3·6
4680	12°	5·21	0·0775	166	87	112	36	12	1·3

Versuche der Tabelle VII (und VI) benutzten Esters zu schätzen. Wie oben erwähnt, erhalten wir für den Versuch der Tabelle II, wenn wir die Gegenreaktion vernachlässigen, $\frac{dx}{dt} = k e \cdot w \sqrt{x}$; $k e w = \frac{2}{t} (\sqrt{x} - \sqrt{x_0})$, *e* und *w* sind ungefähr je gleich 6, *e w k* ist das k_w der Tabelle.

Macht man nun die Annahme, daß trotz der Trocknung mit Chlorcalcium auch beim Versuche der Tabelle VII noch soviel Wasser zugegen war, daß die durch Verseifung verbrauchte Menge — nach der Zunahme des Säuregehaltes nach 4150, beziehungsweise 4680 Stunden zirka $9 \cdot 10^{-4}$ Mole Wasser pro Liter oder 0·002 Gewichtsprocente — vernachlässigt werden konnte, so kann man dieselbe Gleichung auch für den Versuch der Tabelle VII anwenden und erhält $\frac{dx}{dt} = k' e' w' \sqrt{x}$; $k' e' w' = \frac{2}{t} (\sqrt{x} - \sqrt{x_0})$. Das *k'* wird mit dem *k* nicht identisch sein, denn ersteres bezieht sich auf praktisch reinen Ester, letzteres dagegen auf eine Mischung, die nur zirka 58 Gewichtsprocente Ester neben 30% Alkohol und 12% Wasser enthält. Es wird also die Verseifungs-

Tabelle VII.

In der Radiumkammer gleichzeitig mit dem Versuche der Tabelle VI begonnener Blindversuch. Äthylacetat und Titrationsen wie dort.

t	Temperatur	cm^3	x	$\frac{x-x_0}{t} \cdot 10^7$	$k_w \cdot 10^6$	$k_l \cdot 10^4$
0	—	0·02	0·0003	—	—	—
877	10°	0·03	0·0004	1·7	9	5
1079	10·5°	0·03	0·0004	1·4	7	4
1271	—	0·04	0·0006	2·3	11	5
1464	14°	0·04	0·0006	2·0	10	5
1967	14°	0·06	0·0009	3·0	13	6
4150	—	0·08	0·0012	2·1	8	3
4680	12°	0·08	0·0012	1·9	7	3

Wie man aus den beiden voranstehenden Tabellen entnimmt, ist hier beim »absoluten« Ester der Unterschied der Säurebildungsgeschwindigkeit im Radiumversuch und im Blindversuch ein noch sehr viel größerer als bei den Versuchen der Tabellen I und II, wo ein Ester-Alkohol-Wassergemisch benutzt wurde. Denn während im letzteren Falle, wie erwähnt, das Verhältnis zwischen den mit und ohne Radium pro Stunde ent-

geschwindigkeit infolge der Änderung des Mediums und der Dissoziationskonstante der Essigsäure gleichfalls eine Änderung erfahren. Machen wir aber die Annahme, daß in allererster Annäherung das k' gleich k ist, dann können wir, da $e' = 10$, auch w' berechnen, und erhalten es etwa gleich einem halben Mole, was zirka 10% Wasser entsprechen würde.

War wirklich soviel Wasser zugegen, so konnte auch im Radiumversuche (Tabelle VI), wo schließlich 0·08 Mole Säure entstanden, also ebensoviel Wassermole verbraucht waren, in erster Annäherung der Wassergehalt konstant gesetzt werden. Indessen zeigen dort die letzten »Konstanten«, besonders die von Intervall zu Intervall berechneten, eine sehr starke Abnahme, was schon darauf hinweist, daß der wirkliche Wassergehalt des Esters wohl nicht annähernd so hoch war. Die Bedingungen, unter welchen er berechnet wurde, treffen eben nicht zu, da der Einfluß der γ -Strahlung vernachlässigt und auch von der sehr starken Assoziation aller hier in Betracht kommenden Substanzen abgesehen wurde.

standenen Säuremolen pro Liter etwa $8\frac{1}{2}$ betrug, finden wir hier für das gleiche Verhältnis zwischen rund 50 und rund 80 schwankende Zahlen. Dieser Unterschied ist viel zu groß, als daß er durch den Umstand, daß beim Versuche der Tabelle VI ein etwa $2\frac{1}{2}$ mal stärkeres Präparat verwendet wurde, als bei dem Versuche der Tabelle I erklärt werden könnte. Denn bei allen meinen bisherigen Untersuchungen ergab sich, daß die von Radiumpräparaten hervorgebrachten chemischen Wirkungen weit langsamer zunahmen als proportional der Präparatstärke. Beim Blindversuche kommt es trotz der sehr langen Versuchsdauer hier überhaupt zu keiner nennenswerten Säurebildung, denn nach fast 5000 Stunden betrug der Verbrauch an 0·07-normaler Lauge nur $0\cdot08\text{ cm}^3$ für 5 cm^3 Ester. Im Radiumversuche zeigt die pro Stunde gebildete Säuremenge ebenso wie beim Radiumversuch mit der Ester-Alkohol-Wassermischung ein konstantes Anwachsen (mit alleiniger Ausnahme der letzten Bestimmung) und beträgt rund zwei Drittel von der in der Mischung gefundenen Menge. Wenn auch das Präparat, wie erwähnt, etwa $2\frac{1}{2}$ mal stärker war, so ist doch dieser Unterschied auffallend gering, wenn man bedenkt, daß es sich im einen Fall um eine Estermischung handelte, die 12 Gewichtsprozent Wasser enthielt, im anderen Falle dagegen um über Chlorcalcium getrockneten Ester.

Man erkennt also jedenfalls, daß die durchdringenden Radiumstrahlen die Geschwindigkeit der Bildung von Säure aus dem Ester sehr bedeutend erhöhen und daß, wie der Vergleich des in der Radiumkammer ausgeführten Blindversuches mit den Blindversuchen im Arbeitszimmer lehrt, selbst noch den γ -Strahlen benachbarter Präparate eine recht beträchtliche diesbezügliche Wirkung zukommen muß.

Dabei läßt sich freilich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob es sich hier um eine eigentliche verseifende Wirkung der Strahlen handelt, also im vorliegenden Falle um eine unter Wasseraufnahme erfolgende Spaltung des Essigsäureäthylesters in Essigsäure und Äthylalkohol oder ob nicht vielmehr das Estermolekül ohne Wasseraufnahme in der Radiumstrahlung unter Bildung von Essigsäure und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Äthylen?) zertrümmert wird, also in gewisser

Beziehung analog, wie ich es kürzlich¹ für die unter dem Einflusse der Radiumstrahlung erfolgende Wasser- und Säurebildung aus absolutem Äthylalkohol sehr wahrscheinlich gemacht habe. Für diesen Umstand würde auch der oben besprochene auffallend geringe Unterschied in der Säurebildungsgeschwindigkeit mit getrocknetem und mit sehr stark wasserhaltigem Ester sprechen.

Bei einer derartigen Zertrümmerung des Estermoleküls könnte neben der Essigsäure eventuell auch noch eine stärkere Säure (Ameisensäure) entstehen,² die naturgemäß auch wieder stärker verseifend wirken würde. In diesem Falle wäre die direkte Wirkung der Radiumstrahlen geringer, als sich etwa aus dem Vergleiche der k_w beim Radiumversuche und den Blindversuchen ergibt.

2. Über die Einwirkung auf die direkte Esterbildung aus Essigsäure und Äthylalkohol.

Vor einiger Zeit konnte ich zeigen,³ daß die durchdringenden Radiumstrahlen die Geschwindigkeit der mit alkoholischer Salzsäure als Katalysator vor sich gehenden Veresterung organischer Säuren — es wurde die Benzoesäure untersucht — jedenfalls nicht merklich zu beeinflussen vermögen.

Mit Rücksicht auf die oben konstatierte sehr starke Wirkung dieser Strahlen auf Ester war es nun von Interesse, zu untersuchen, ob nicht vielleicht bei der »direkten« Esterbildung, also bei der ohne Katalysator erfolgenden Veresterung, während einer Beobachtungsdauer, die sehr viel länger war als bei den oben erwähnten Veresterungsversuchen mit Chlorwasserstoff als Katalysator, irgendeine Einwirkung der Radiumstrahlen sich würde erkennen lassen.

¹ Diese Sitzungsberichte, Bd. CXXII, Abt. IIa, 885 (1913).

² Die gebildeten Säuremengen waren zu gering, als daß sich diese Frage in einwandfreier Weise etwa durch Analyse des Silbersalzes der entstandenen Säure hätte entscheiden lassen.

³ Diese Sitzungsberichte, Bd. CXXI, Abt. IIa, 1385 (Juli 1912).

Es wurden daher Parallelversuche über die Geschwindigkeit der Esterbildung aus Essigsäure und absolutem Äthylalkohol mit und ohne Radiumpräparat angestellt.

Zu diesem Zwecke wurde käuflicher Eisessig zunächst mehrere Tage über entwässertem Kupfersulfat aufbewahrt und sodann einer fraktionierten Destillation unterworfen. Nur die Mittelfraktion wurde verwendet; 2·602 g (reduziert auf luft-leeren Raum) verbrauchten 55·44 cm³ 0·07797 normaler Barytlauge; es waren somit 99·72% Essigsäure vorhanden. Diese Säure wurde mit der äquivalenten Menge absoluten Äthylalkohols ($d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0·78510$) vermischt und je 100 cm³ dieser Mischung wurden in zwei gleichen zirka 200 cm³ fassenden, mit eingeriebenen Glasstopfen versehenen, gedämpften Jenenser Erlenmeyerkolben mit und ohne Radiumpräparat in der Radiumkammer des Institutskellers verwahrt, während ein Teil der gleichen Mischung als Blindversuch im Arbeitszimmer in einem auf 25° eingestellten Thermostaten aufbewahrt wurde. Daneben wurden noch, gleichfalls bei 25°, drei weitere Blindversuche mit Zusatz von überschüssigem Alkohol, überschüssiger Säure und endlich mit Zusatz von Wasser ausgeführt.

Bezeichnet man nun mit a die ursprüngliche Konzentration der Säure, ferner wieder mit b die des Alkohols, mit w_0 die des schon zu Versuchsbeginn vorhandenen Wassers, mit x die Konzentration des zur Zeit t gebildeten Wassers, beziehungsweise Esters, alles in Grammolekülen pro Liter, so erhält man nach der für die Veresterung bisher in den Lehrbüchern angewandten Formel¹

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(w_0+x)x. \quad (13)$$

Durch Integration zwischen den Grenzen 0 und x erhält man, wenn berücksichtigt wird, daß $k_2 = \frac{k_1}{4}$ ist:

¹ Also ohne Rücksicht auf die beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen, beziehungsweise der undissoziierten Säure, ferner auf den Umstand, daß es sich hier ja durchwegs um sehr stark assoziierte Verbindungen handelt.

$$k_1 = \frac{1}{t \sqrt{\left(a+b+\frac{w_0}{4}\right)^2 - 3ab}} \cdot \ln \left[\frac{a+b+\frac{w_0}{4} - \sqrt{\left(a+b+\frac{w_0}{4}\right)^2 - 3ab}}{a+b+\frac{w_0}{4} + \sqrt{\left(a+b+\frac{w_0}{4}\right)^2 - 3ab}} \right] \cdot \frac{a+b+\frac{w_0}{4} - \frac{3}{2}x + \sqrt{\left(a+b+\frac{w_0}{4}\right)^2 - 3ab}}{a+b+\frac{w_0}{4} - \frac{3}{2}x - \sqrt{\left(a+b+\frac{w_0}{4}\right)^2 - 3ab}}. \quad 14)$$

Für $a = b = 1$ und $w_0 = 0$ erhält man daraus die bekannte Gleichung

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{2-x}{2-3x}. \quad 15)$$

Ein Blick auf die später mitzuteilenden Tabellen — die nach Gleichung 14) berechneten »Konstanten« sind unter k_1 , die nach Gleichung 15) unter κ , die nach Gleichung 14) aber für $w_0 = 0$ gefundenen sind unter k_0 angeführt — lehrt indessen, daß bei den bei 25° ausgeführten Blindversuchen diese »Konstanten« beständig sinken. Obige Gleichung kann daher den Reaktionsverlauf nicht richtig wiedergeben. In der Tat hat auch jüngst Rosanoff¹ — zu einem Zeitpunkte, wo allerdings die hier mitgeteilten Versuche bereits im Gange waren — darauf hingewiesen, daß die in den gebräuchlichsten Lehrbüchern der physikalischen Chemie für die direkte Esterbildung angegebenen Formeln gemäß einer bimolekularen Reaktion mit Gegenreaktion gerade für diesen Fall den Reaktionsverlauf nicht darstellen.

¹ Zeitschr. f. angew. Ch., 26, 541 (1913); nach Rosanoff verläuft die Veresterung ohne Katalysator in bezug auf die Säure bimolekular, auf den Alkohol monomolekular. Daß bei der Selbstveresterung z. B. der Trichloressigsäure der Reaktionsverlauf in bezug auf die Säure anscheinend bimolekular ist, hat schon vor beträchtlicher Zeit H. Goldschmidt (Berichte d. d. ch. Ges., 29, 2208 [1896]) beobachtet und ich konnte diesen Befund bestätigen (diese Sitzungsberichte, 117, IIb, 513 [1908]).

Macht man nun die Annahme, daß nur die Wasserstoffionen der jeweilig vorhandenen Essigsäure sowohl die Veresterung als auch die Wiederverseifung beschleunigen, so erhält man, wenn wieder wie früher α neben 1 vernachlässigt wird, was bei den sehr viel höheren Essigsäurekonzentrationen, um die es sich hier handelt, natürlich einen noch geringeren Fehler als früher bedingt:

$$\frac{dx}{dt} = k'_1(a-x)^{3/2}(b-x) - k'_2x(x+w_0)(a-x)^{1/2}. \quad 16)$$

Aus dem experimentell festgestellten Umstande, daß im Gleichgewichte für $w_0 = 0$ und $a = b = 1$ $x = \frac{2}{3}$ beträgt, ergibt sich auch hier $k'_2 = \frac{k'_1}{4}$. Berücksichtigt man diesen Umstand und setzt man ferner

$$\frac{2}{3}\left(b + \frac{w_0}{4} - \frac{a}{2}\right) = g, \quad \sqrt{g^2 + \frac{a}{3}(a+w_0)} = h, \\ \sqrt{h-g} = c, \quad h+g = d;$$

so erhält man durch Integration der Gleichung 16) zwischen den Grenzen 0 und t :

$$k' = \frac{4}{3ht} \left\{ \frac{1}{2c} \ln \left[\frac{\sqrt{(a-x)}+c}{\sqrt{(a-x)}-c} \cdot \frac{\sqrt{a}-c}{\sqrt{a}+c} \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{d} \left[\operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{(a-x)}}{d} - \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{a}}{d} \right] \right\}. \quad 17)$$

Die nach dieser Gleichung berechneten »Konstanten« sind in der Tabelle VIII unter k angeführt. Ferner finden sich in dieser und in den übrigen der nachstehenden Tabellen unter a die Anfangskonzentration der Essigsäure, unter b die des Alkohols, unter w_0 die des Wassers, alles gerechnet in Grammolekülen pro Liter bei 25° bei den im Thermostaten ausgeführten Blindversuchen, dagegen bei 12° bei den beiden in der Radiumkammer ausgeführten Versuchen. Unter t ist wieder die Zeit in Stunden angegeben, unter cm^3 der Verbrauch an 0.07797 normaler Barytlauge für je 4.972 cm^3 einer Lösung, die durch Verdünnen von 2.432 cm^3 der Versuchsflüssigkeit auf 65.16 cm^3 erhalten worden war.

Tabelle VIII.¹

Im Arbeitszimmer im Thermostaten bei 25° ausgeführter Blindversuch; $a = b = 8.714$; $w_0 = 0.081$.

t	cm^3	$k_0 \cdot 10^6$	$k_1 \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$
0	20.74	—	—	—
68.7	{ 19.38 19.39 }	117	117	49.4
147.9	{ 18.30 18.28 }	104	104	44.4
309.4	{ 16.51 16.51 }	95.6	95.9	41.4
500.8	{ 15.01 15.03 }	88.2	88.8	38.8
676.5	{ 14.13 14.11 }	81.2	81.6	35.9
982	{ 12.77 12.75 }	75.6	76.2	34.1
1318	{ 11.66 11.64 }	71.7	72.4	32.8

Tabelle IX.²

Im Arbeitszimmer im Thermostaten bei 25° ausgeführter Blindversuch; $a = b = 8.496$; $w_0 = 1.469$.

t	cm^3	$k_1 \cdot 10^6$	t	cm^3	$k_1 \cdot 10^6$
0	20.22	—			
68.4	{ 18.88 18.88 }	124	677.3	{ 13.60 13.58 }	87.8
148.5	{ 17.71 17.69 }	113	983.7	{ 12.42 12.42 }	79.4
311.1	{ 15.90 15.94 }	103	1318	{ 11.47 11.45 }	74.0
525.4	{ 14.40 14.38 }	93.2	2326	{ 9.91 9.91 }	61.3

¹ Obiger Versuch wurde in einem Meßkölbchen ausgeführt, das mit einem Kautschukstopfen verschlossen war. Da letzterer während der langen Versuchsdauer etwas angegriffen wurde, führte ich einen analogen Versuch in einem mit eingeriebenem Glasstopfen versehenen Meßkölbchen durch: Für $a = b = 8.7$, $w_0 = 0.08$ ergaben sich nach $t = 71.1, 143.3, 358.4, 576.2, 1055, 1997$ in befriedigender Übereinstimmung mit obigem Versuche die $k_1 \cdot 10^6 = 114, 105, 91.9, 86.5, 72.0, 60.0$.

² Eine Wiederholung obiger Versuchsreihe (also wieder $a = b = 8.5$, $w_0 = 1.47$) ergab nach $t = 72.0, 144.2, 359.3, 576.5, 1056$ ungefähr übereinstimmend mit obigen Werten $k_1 \cdot 10^6 = 118, 116, 101, 91.8, 78.1$.

Tabelle X.

Im Arbeitszimmer im Thermostaten bei 25° ausgeführter Blindversuch; $a = 14.48$; $b = 2.893$; $w_0 = 0.135$.

t	cm^3	$k_1 \cdot 10^6$	t	cm^3	$k_1 \cdot 10^6$
0	$\begin{Bmatrix} 34.47 \\ 34.45 \end{Bmatrix}$	—	550	30.92	97.6
68.9	$\begin{Bmatrix} 33.76 \\ 33.76 \end{Bmatrix}$	109	677.6	$\begin{Bmatrix} 30.48 \\ 30.48 \end{Bmatrix}$	95.9
165.5	$\begin{Bmatrix} 32.98 \\ 32.98 \end{Bmatrix}$	104	982.5	$\begin{Bmatrix} 29.65 \\ 29.69 \end{Bmatrix}$	94.5
310.5	$\begin{Bmatrix} 32.09 \\ 32.11 \end{Bmatrix}$	97.4	1318	$\begin{Bmatrix} 29.00 \\ 29.02 \end{Bmatrix}$	97.7

Tabelle XI.

Im Arbeitszimmer im Thermostaten bei 25° ausgeführter Blindversuch; $a = 2.903$; $b = 14.27$; $w_0 = 0.027$.

Je $14.916 cm^3$ der durch Verdünnen von $2.432 cm^3$ der Probeflüssigkeit auf $65.16 cm^3$ erhaltenen Lösung werden titriert.

t	cm^3	$k_1 \cdot 10^6$	t	cm^3	$k_1 \cdot 10^6$
0	$\begin{Bmatrix} 20.72 \\ 20.74 \end{Bmatrix}$	—	549.4	$\begin{Bmatrix} 16.65 \\ 16.63 \end{Bmatrix}$	28.8
69.6	20.06	34.2	677.3	$\begin{Bmatrix} 15.93 \\ 15.95 \end{Bmatrix}$	27.9
169.3	19.19	32.5	982.3	14.58	26.0
309.4	18.16	30.2			

Tabelle XII.

In 100 cm^3 Mischung aus je einem Mol Essigsäure und Äthylalkohol, die sich in einem mit eingeriebenem Glasstopfen verschlossenen Jenenser Erlenmeyerkolben befinden, steht die Eprouvette mit dem Radiumpräparat Kopf (80·5 mg Radiummetall in 118·7 mg Radiumbariumchlorid). $a = b = 8\cdot796$; $w_0 = 0\cdot08$ (bei der Rechnung vernachlässigt).

t	Temperatur	cm^3	$\alpha \cdot 10^6$	$10^6 \cdot k_0 = \frac{\alpha}{a} \cdot 10^6$
0	12°	20·82	—	—
72·1	11·8°	$\left\{ \begin{array}{l} 20\cdot42 \\ 20\cdot42 \end{array} \right\}$	348	39·6
167·8	11·7°	$\left\{ \begin{array}{l} 19\cdot93 \\ 19\cdot95 \end{array} \right\}$	296	33·7
311·3	11·7°	$\left\{ \begin{array}{l} 19\cdot25 \\ 19\cdot27 \end{array} \right\}$	277	31·5
504·1	11·0°	$\left\{ \begin{array}{l} 18\cdot48 \\ 18\cdot46 \end{array} \right\}$	265	30·1
747	9·8°	$\left\{ \begin{array}{l} 17\cdot65 \\ 17\cdot65 \end{array} \right\}^1$	249	28·3
1008	9·4°	$\left\{ \begin{array}{l} 16\cdot96 \\ 16\cdot97 \end{array} \right\}^1$	234	26·6
1342	8·1°	$\left\{ \begin{array}{l} 16\cdot34 \\ 16\cdot34 \end{array} \right\}^1$	211	24·0
1750	5·8°	$\left\{ \begin{array}{l} 15\cdot73 \\ 15\cdot75 \end{array} \right\}^1$	191	21·7

¹ Korrigiert durch Berücksichtigung der durch die Temperaturabnahme bedingten Kontraktion des Volumens der Versuchsflüssigkeit und bezogen auf eine Temperatur der letzteren von 12°.

Tabelle XIII.

In der Radiumkammer ausgeführter Blindversuch. Mischung und Versuchsgefäß wie bei Tabelle XII; $a = b = 8.796$, $w_0 = 0.08$ (vernachlässigt).

t	Temperatur	cm^3	$x \cdot 10^6$	$10^6 \cdot k_0 = \frac{x}{a} \cdot 10^6$
0	12°	20.82	—	—
72.2	11.7°	$\left\{ \begin{array}{l} 20.44 \\ 20.46 \end{array} \right\}$	332	37.7
311.2	11.7°	$\left\{ \begin{array}{l} 19.22 \\ 19.20 \end{array} \right\}$	289	32.9
504.2	10.8°	$\left\{ \begin{array}{l} 18.50 \\ 18.50 \end{array} \right\}$	262	29.8
747	9.6°	$\left\{ \begin{array}{l} 17.71 \\ 17.71 \end{array} \right\}^1$	244	27.7
1008	9.4°	$\left\{ \begin{array}{l} 17.06 \\ 17.05 \\ 17.06 \end{array} \right\}^1$	226	25.7
1342	8.0°	$\left\{ \begin{array}{l} 16.44 \\ 16.46 \end{array} \right\}^1$	204	23.2
1750	5.5°	$\left\{ \begin{array}{l} 15.92 \\ 15.92 \end{array} \right\}^1$	182	20.7

¹ Korrigiert wie beim Versuche der Tabelle XII.

Betrachtet man zunächst die bei 25° ausgeführten Blindversuche, so fällt auf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit beim Versuche der Tabelle IX jedenfalls nicht kleiner ist, die »Konstanten« bei gleicher Versuchsdauer sogar durchwegs etwas größer sind als bei dem Versuche der Tabelle VIII, obwohl im ersteren Falle 1.47, im letzteren dagegen nur 0.08 Mole Wasser bei Versuchsbeginn vorhanden waren. Eine derartige Erhöhung des Wassergehaltes würde bei indirekter Veresterung, z. B. mit 0.16 normalem Chlorwasserstoff, eine Verminderung der Veresterungsgeschwindigkeitskonstante auf etwa ein Achtel bedingen, aber auch bei einigen bisher untersuchten Fällen von Esterbildung

ohne Katalysator eine recht beträchtliche Verzögerung bewirken — die Trichloressigsäure macht allerdings eine Ausnahme. Hier dagegen läßt sich überhaupt keine verzögernde Wirkung der Erhöhung des Anfangswassergehaltes erkennen. Es kann somit das schon früher erwähnte Absinken der k_1 , beziehungsweise k_0 und α jedenfalls nicht durch die Wirkung des bei der Reaktion entstehenden Wassers erklärt werden. Da nun überdies die k_1 auch bei den Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen von Säure und Alkohol nicht übereinstimmen — man vergleiche diesbezüglich z. B. die k_1 des Versuches der Tabelle XI mit denen der anderen Versuchsreihen —, so kann wohl kein Zweifel bestehen, daß der Reaktionsverlauf durch die dafür allgemein angenommene Gleichung 14), beziehungsweise 15) nicht richtig wiedergegeben wird.

Indessen zeigen auch die nach Gleichung 17) berechneten Konstanten (k) ein starkes Absinken, weshalb sie nur bei dem Versuche der Tabelle VIII mitgeteilt werden. Somit kann man auch durch die bei Ableitung dieser letzteren Gleichung 17) gemachte Annahme einer katalytischen Beschleunigung durch die Wasserstoffionen den Reaktionsverlauf nicht richtig darstellen. Ebenso wenig führt die Annahme, daß nicht die Wasserstoffionen, sondern die Essigsäure selbst katalytisch wirkt,¹ zum Ziele. Der Hauptgrund für das Versagen dieser Annahmen dürfte darin zu suchen sein, daß man es hier durchaus mit stark assoziierten Verbindungen zu tun hat, deren Assoziationsgrad überdies im Laufe der Reaktion sich beständig ändern muß, während stets so gerechnet wird — gemäß dem Vorgang in den gebräuchlichsten Lehrbüchern — als hätte man es mit lauter Monomolekeln zu tun. Aus den Anfangswerten der vorstehend mitgeteilten Versuchsreihen läßt sich nur rein empirisch die Abhängigkeit der Esterbildungsgeschwindigkeit von den in Grammolekülen pro Liter ausgedrückten Konzentrationen von Säure und Alkohol darstellen: Bezeichnet man mit dx die pro Liter bei 25° in der Zeit dt entstandene Anzahl Grammoleküle Ester, so ergibt sich (für den Reaktionsbeginn)

$$\frac{dx}{dt} = 95 \cdot 10^{-8} a^{2.488} b^{1.774} \quad 19)$$

¹ Die Reaktion also in bezug auf diese bimolekular ist.

Zur qualitativen Entscheidung der uns hier in erster Linie interessierenden Frage nach einem etwaigen Einfluß der Radiumstrahlen können indessen, da in beiden hier in Betracht kommenden Versuchsreihen die Anfangskonzentrationen die gleichen waren, auch die nach einer der früher mitgeteilten Gleichungen berechneten Konstanten herangezogen werden.

Man erkennt nun in der Tat, daß der Umsatz im Radiumversuche stets etwas größer war als bei dem gleichzeitigen Blindversuche und demgemäß im ersteren Falle auch etwas höhere »Konstanten« gefunden werden als im letzteren.

Doch muß man berücksichtigen, daß infolge der Wärmeentwicklung des Radiumpräparates die Temperatur beim Radiumversuch auch stets etwas höher war als beim gleichzeitigen Blindversuche. Die tatsächlich gemessenen Temperaturdifferenzen schwanken zwischen 0 und 0.3° . Durch Vergleich der Blindversuche der Tabellen VIII und XIII läßt sich der Temperaturkoeffizient schätzen und es ergibt sich daraus, daß für eine um 0.1 bis 0.2° höhere Durchschnittstemperatur etwa um 1 bis 2% höhere »Konstanten« zu erwarten sind. Der beobachtete Unterschied der »Konstanten« ist nun etwa doppelt so groß, so daß vielleicht doch eine geringfügige Vergrößerung der Veresterungsgeschwindigkeit stattfindet. Doch übersteigen die diesbezüglichen Unterschiede, wenn man die erwähnte Temperaturdifferenz berücksichtigt, kaum die möglichen Versuchsfehler, so daß ein derartiger beschleunigender Einfluß der Radiumstrahlen auf die direkte Veresterungsgeschwindigkeit sich nicht mit Sicherheit konstatieren läßt.¹

¹ Im entgegengesetzten Sinne als obige Wärmeentwicklung würde die durch die Radiumstrahlen bedingte Säurebildung aus dem entstandenen Ester die gemessene Veresterungsgeschwindigkeit zu klein erscheinen lassen. Doch kommt der diesbezügliche Einfluß noch nicht in Betracht. Denn würde man bei den Verseifungsversuchen die gesamte schließlich vorhandene Säuremenge auf den direkten Einfluß der Radiumstrahlen zurückführen, also von der tatsächlich vorhandenen verseifenden Wirkung der Wasserstoffionen der entstandenen Säure völlig absehen, so würde selbst bei der letzten Bestimmung des Versuches der Tabelle XII der so bedingte Mehrverbrauch an Barytlauge erst 0.01 bis 0.02 cm^3 betragen, vorausgesetzt, daß man die Radiumwirkung der jeweilig vorhandenen mittleren Estermenge proportional annimmt.

3. Die Einwirkung auf Aceton.

G. Ciamician und P. Silber haben nachgewiesen, daß Aceton sich unter der Einwirkung des Sonnenlichtes oxydiert: 5 g Aceton in 15 cm³ Wasser in mit Sauerstoff gefüllten 2 l-Kolben der Einwirkung des Sonnenlichtes in der Zeit vom 1. Juni bis 1. November ausgesetzt, lieferten zirka 0.13 g Essigsäure (0.9 g Calciumacetat wurden aus drei derartig beschickten Kolben gewonnen). Außerdem konnte Formaldehyd nachgewiesen werden.¹

Ich selbst konnte kürzlich² zeigen, daß die saure Reaktion käuflichen (Kahlbaum'schen) Acetons bei Bestrahlung mit einer Quarzquecksilberlampe rasch zunimmt, und zwar rascher, wenn das Aceton sich in einem Quarzgefäß befindet, als wenn es in einem Glasgefäß bestrahlt wird: 10 cm³ des verwendeten Acetons erforderten vor der Belichtung bis zur schwachen Rötung mit Phenolphthalein als Indikator 0.18 cm³ 0.0744 normaler alkoholischer Lauge, nach einstündiger Belichtung von je 10 cm³ Aceton in 8 cm Lampenabstand betrug der Alkaliverbrauch im Quarzgefäß 1.00 cm³ (Zunahme 0.82 cm³, entsprechend 0.0037 g Essigsäure in den 10 cm³ oder 0.0061 Molen pro Liter), im Glasgefäße 0.48 cm³ (Zunahme 0.30 cm³, entsprechend 0.0013 g Essigsäure in den 10 cm³ oder 0.0022 Molen im Liter).

Es war nun von Interesse, ob eine ähnliche Wirkung auch den durchdringenden Radiumstrahlen zukomme.

Um dies zu untersuchen, wurden je 170 cm³ Kahlbaum'schen Acetons in den schon mehrfach beschriebenen Pulvergläsern, in deren einem sich das in eine Eprouvette eingeschmolzene Präparat H₂ befand, vor Licht geschützt in der Radiumkammer des Institutskeilers aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wurden je 10 cm³ herauspipettiert und mit 0.07285 normaler alkoholischer Lauge und Phenolphthalein als Indikator titriert. Der so ermittelte Verbrauch ist in den beiden nach-

¹ Berichte der Deutschen chem. Ges., 46, 3077 (1913); vgl. auch Verh. d. Ges. d. Naturf. u. Ärzte, 85 (1913), II, 1, 272 (Leipzig 1914), wonach Aceton bei der Autoxydation im Lichte ohne Hydrolyse in Formaldehyd und Essigsäure zerfällt: $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{COOHCH}_3$.

² Berichte der Deutschen chem. Ges., 46, 1630 (1913).

stehenden Tabellen unter cm^3 angegeben, wobei die durch die Titeränderung der Lauge während der langen Versuchsdauer nötigen Korrekturen bereits berücksichtigt sind. Weiter sind die nach der Zeit t (Stunden) vorhandenen Mole pro Liter unter x angeführt, während $\frac{x-x_0}{t}$ die pro Stunde und Liter seit Versuchsbeginn entstandenen Säuremole wiedergibt; unter $\frac{x-x_b}{t}$ ist die Differenz zwischen der Säurebildungsgeschwindigkeit, die im Radiumversuch und der, die im Blindversuch beobachtet wurde, angeführt. Die mitgeteilten Temperaturen wurden nur im letzteren gemessen. Die Temperaturen beim Radiumversuche wären nach dem früher Mitgeteilten um etwa 0.1 bis 0.2° höher gewesen, ein Temperaturunterschied, der hier aber gar keine Rolle spielt.

Tabelle XIV.

In der Radiumkammer ausgeführter Versuch mit dem Präparat H_2 , das in 392.8 mg Radiumbariumchlorid 110.4 mg Radiummetall enthält.

t	Temperatur	cm^3	x	$\frac{x-x_0}{t} \cdot 10^7$	$\frac{x-x_b}{t} \cdot 10^7$
0	—	0.06	0.0004	—	—
143.5	12°	0.15	0.0011	46	41
335.5	14°	0.20	0.0015	30	17
503	13.5°	0.21	0.0015	22	13
676	14°	0.26	0.0019	22	15
840	14°	0.31	0.0023	22	15
1007	13.5°	0.41	0.0030	26	20
2722	—	6.05	0.0441	160	156
3576	12°	6.8	0.0495	137	134
4319	9.6°	7.8	0.0568	131	128
4583	—	8.1	0.0590	128	125

Tabelle XV.

In der Radiumkammer gleichzeitig mit dem Radiumversuche der Tabelle XIV ausgeführter Blindversuch.

t	Temperatur	cm^3	x	$\frac{x-x_0}{t} \cdot 10^7$
0	—	0.06	0.0004	—
143.5	12°	0.07	0.0004	—
335.5	14°	0.12	0.0009	13
503	13.5°	0.12	0.0009	9
676	14°	0.12	0.0009	6
840	14°	0.14	0.0010	7
1007	13.5°	0.14	0.0010	6
2722	—	0.23	0.0017	5
3552	12°	0.23	0.0017	3
4319	9.6°	0.22	0.0016	3
4583	—	0.23	0.0017	3

Während also unter den Versuchsbedingungen beim Blindversuche der Säuretitel anfangs nur ganz unbedeutend zunimmt, um schließlich anscheinend überhaupt konstant zu bleiben, bemerkt man beim Radiumversuch eine relativ sehr beträchtliche Zunahme des Säuregehaltes. Auffallend ist hier das sehr starke Ansteigen des letzteren zwischen $t = 1007$ und $t = 2722$ Stunden (während der Sommerferien). Auch das Verhalten der von dem Radiumpräparat bestrahlten Lösung bei der Titration war verändert. Während sich letztere vorher ziemlich scharf ausführen ließ, war der Farbenumschlag nachher nur mehr äußerst unscharf, die austitrierten, schwach geröteten Lösungen wurden sehr rasch gelb, das zugesetzte Phenolphthalein wurde unwirksam.

Die Bildung von Formaldehyd allein kann dieses eigentümliche Verhalten nicht ausreichend erklären, doch waren die zur Verfügung stehenden Mengen leider viel zu gering, als daß sich die diesbezügliche Frage hätte entscheiden lassen. Die Analyse des aus der Säure dargestellten Silbersalzes stimmte wenigstens angenähert innerhalb der durch die sehr geringen

Mengen bedingten sehr großen Versuchsfehler mit dem für Silberacetat berechneten Werte überein. Auch konnte Essigsäure qualitativ nachgewiesen werden. Die letztere dürfte wenigstens teilweise analog der von Ciamician und Silber beobachteten Hydrolyse wässerigen Acetons im Lichte entstanden sein. Denn geringe Wassermengen waren zweifellos in dem verwendeten Aceton, das nicht vorher getrocknet worden war, noch anwesend. Daneben muß noch die Oxydation durch den Luftsauerstoff eine Rolle spielen, ebenfalls analog den Beobachtungen der beiden eben genannten Forscher im Sonnenlichte.¹

Es ist also zweifellos auch hier wieder eine gewisse Analogie zwischen der Wirkung des Lichtes — besonders des ultravioletten — und der durchdringenden Radiumstrahlen vorhanden.

Vergleicht man wieder die von letzteren unter obigen Versuchsbedingungen und die von den Strahlen einer Quarzquecksilberlampe in 8 cm Abstand auf in Quarzriegeln befindliches Aceton hervorgebrachte Einwirkung, so erhält man, wenn als Maß der letzteren die entstandenen Säureäquivalente betrachtet werden, nachstehendes Resultat: Unter dem Einflusse der von zirka 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen eines 110 mg Radiummetall enthaltenden Präparates beträgt der Zuwachs an Säure nach 1007 Stunden 0.0026 Grammäquivalente pro Liter oder in den dann noch vorhandenen 110 cm³ 0.0003 Grammäquivalente, während einstündige Bestrahlung mit der Quarzquecksilberlampe in 8 cm Abstand einen Säurezuwachs von 0.0061 Grammäquivalenten pro Liter oder 0.00006 Grammäquivalenten in den bestrahlten 10 cm³ bewirkt.

Man erzielt also mit der Quarzquecksilberlampe unter diesen Umständen Umsätze von der gleichen Größenordnung wie mit den durchdringenden Radiumstrahlen unter den Versuchsbedingungen in einer tausendmal längeren Zeit. Das Verhältnis ist demnach von der gleichen Größenordnung wie etwa das bei der Zersetzung der Jodide gefundene.

¹ Vgl. Anm. 1, p. 882. Es wäre möglich, daß auch spurenweise die von D. Berthelot und H. Gaudechon (C. r., 151, 478, 1349) im ultravioletten Lichte beobachtete Spaltung des Acetons in Kohlenoxyd und Äthan vor sich geht.

Zusammenfassung.

Die Geschwindigkeit der Bildung von Säure sowohl aus nur Spuren von Säure und Wasser enthaltendem Essigsäure-äthylester als auch aus solchem, dem noch je ein Mol Wasser und Alkohol pro Mol zugesetzt waren, erfährt unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlen eine sehr beträchtliche Erhöhung, und zwar ist letztere bei »reinem« Ester relativ größer als bei dem Ester-Alkohol-Wassergemische.

Eine diesbezügliche Wirkung kommt auch noch den γ -Strahlen zu, da ein mit obigem Gemische in der Radiumkammer bei 10 bis 14° ausgeführter Blindversuch eine größere Säurebildungsgeschwindigkeit zeigte als die Blindversuche, die bei 25° im Arbeitszimmer angestellt wurden.

Es sprechen Gründe dafür, daß die primäre Wirkung der Radiumstrahlen wenigstens teilweise auch auf eine Zertrümmerung der Estermoleküle unter Bildung von Säuren und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, nicht bloß auf eine unter Wasseraufnahme erfolgende Spaltung, zurückzuführen sein dürfte.

Die Geschwindigkeit der direkten Esterbildung aus Essigsäure und Alkohol, gemessen an der Abnahme des Säuretiters des äquimolekularen Gemisches, scheint gleichfalls eine allerdings nur ganz geringfügige Erhöhung unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlen zu erfahren, doch übersteigen die diesbezüglichen Unterschiede kaum die möglichen Versuchsfehler.

Es wird eine empirische Formel abgeleitet, welche die Abhängigkeit der Esterbildungsgeschwindigkeit für den Reaktionsbeginn von der in Grammolekülen pro Liter ausgedrückten Konzentration von Säure und Alkohol wiedergibt, da die bisher in den Lehrbüchern übliche Darstellung obiger Reaktion als bimolekulare Reaktion mit Gegenreaktion versagt und auch die Annahme einer Katalyse, sei es durch die Wasserstoffionen, sei es durch die nicht dissoziierte Essigsäure, nicht zum Ziele führt.

In einem äquimolekularen Gemische von Essigsäure und Äthylalkohol bedingt die Erhöhung des Anfangswassergehaltes

von 0·08 auf 1·47 Mole im Liter keine Verminderung der Veresterungsgeschwindigkeit, sondern es erfahren sogar die nach der Formel für eine bimolekulare Reaktion mit Gegenreaktion berechneten »Konstanten« für gleiche Versuchsdauer durchwegs eine kleine Erhöhung.

In Aceton, das vor Licht geschützt aufbewahrt wird, bewirken die durchdringenden Radiumstrahlen eine verhältnismäßig recht beträchtliche Säurebildung. Es besteht eine gewisse Analogie mit der diesbezüglichen Wirkung des Lichtes.